



TITLE:

# 流通系反応装置内の流体混合に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

原田, 誠

---

CITATION:

原田, 誠. 流通系反応装置内の流体混合に関する研究. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-09-28

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k523>

RIGHT:

流通系反応装置内の流体混合  
に関する研究

原 田 誠

流通系反応装置内の流体混合  
に関する研究

原 田 誠

流通系反応装置内の流体混合  
に関する研究

原 田 誠



## 緒 言

現在化学工業において流系操作されている化学装置はきわめて多い。流系装置内の流体は装置内を流動する間に、装置内の流動特性に規制された混合をうける。特に、装置内で物質移動、熱移動、化学反応等の速度過程が進行する場合、流体の混合は装置の容積効率、反応生成物の分布、装置の制御性等に重大な影響を及ぼすから、流系装置内の流体混合は流系装置設計上重要な因子である。

さて、流系装置内の流体混合は装置内の流体のもつ物理量を均一化する方向に働き、装置の容積効率や反応生成物の分布も主としてこの均一化の過程を通して混合の影響をうける。

流系操作における流体混合のある極限状態を規定するものに完全混合という概念がある。厳密に考えれば、完全混合の状態とは、装置内の任意のひたがりをもつ空間<sup>註)</sup>に着目して、この空間内の濃度、温度その他の物理的諸量がこの空間の規模に無関係に均一である状態を意味する。一方、従来流系装置内の混合を定量的に評価するために滞留時間分布という概念が導入されている。この概念は、装置に流入した流体を連続確率過程とみなせる程度の微小流体要素に分け、この微小流体要素の特定の1個を装置外へ取出すという確率事象に基づいたものである。したがって、この概念に従った完全混合の状態とは、流入流体要素を装置外へ取出す確率が、装置内の位置、時間に無関係に均一である状態、いいか

---

註) 考えている空間の最小規模は分子の大きさまで細分化することはできない。したがって空間内の分子数が一つの統計事象を形成する程度に大きい空間について考える。

えれば流入流体要素の1個が全くランダムに装置外に摘出される状態を意味し、個々の要素内の物理量が均一であるという条件は必要でない。したがって、この滞留時間分布という概念は流系装置内の均一度を一義的に決定するものでなく、このほかに流体要素間の物質交換の過程を導入することが必要である。一般に、流系装置が完全混合の状態にない場合においても滞留時間の分布にもとづく流体要素群の巨視的な均一化現象および流体要素間の物質交換過程による微視的な均一化現象が装置の性能に影響することは明らかである。

流系装置内の流体混合に対して、滞留時間分布にもとづく混合と流体要素間の物質交換に基づく混合は一般的に並列機構で行なわれるものであり、この両者の混合を別個に取扱うという方法論は、従来の卓越せる滞留時間分布の概念に流体要素間の物質交換の過程に関する知見を加えればよい点で取扱い上非常に便利であろう。この意味で、筆者は前者の滞留時間分布に基づく混合を巨視的混合、流体要素間の物質交換に基づく混合を微視的混合と名付け、両者の混合を別個に取扱う立場に立った。

巨視的な混合に関しては、1936年 MacMullin と Weber<sup>2)</sup> が流入流体要素の個々に注目して、流系反応器内の滞留時間分布と反応収率との関係を系統的に取扱った。1953年 Danckwerts<sup>1)</sup> は流入流体要素群に注目して、微視的混合のきわめてはげしい場合における巨視的混合と反応収率の関係を系統的に取扱い、以後巨視的混合の研究は、単純な速度過程がこの混合に重疊する場合に対して、飛躍的進歩をとげた。

微視的混合に関しては、宮内<sup>3)</sup>、Rietema<sup>4)</sup> が、その重要性を指摘した論文を発表したが、以来この方面の研究はほとんどなされていない。

前述のように、流系装置内の流体混合には機構の異なる2種の混合があることを指摘したがこのような混合に速度過程が重疊する場合、速度過程の進行と混合の間に密接な関係が存在しよう。

装置内の微小容積内の流体要素群に着目すると、流体要素群の着目反応成分の平均反応速度は、個々の流体要素中の着目成分の反応速度の平均値に等しい。すなわち、速度過程が1次の反応過程では平均反応速度は着目成分の濃度の1次の平均値が問題となり、この微小容積中に入出入りする着目成分の量は1次の平均値で代表されるから、この速度過程に関しては反応物質の平均濃度に着目して流体混合の影響を取扱うことができ、個々の流体要素内の反応物質の濃度には全く考慮を払う必要はない。したがってこの場合は、見掛上微視的混合は反応収率には何ら影響を及ぼさない。しかし、一般に $n$ 次の反応過程については、微小容積中の流体要素群の平均反応速度は要素内の反応物質の濃度に関する $n$ 次の平均値に比例する。したがって、この速度過程の場合は、1次の平均量と $n$ 次の平均量が反応収率等に影響するわけであり、個々の流体要素の濃度に対して影響を及ぼす微視的混合が装置の容積効率に大きく影響することになる。

筆者は流通系反応装置内で反応が進行する場合、装置内の流体混合と反応の性質（反応次数、反応機構等の反応機作）との間に密接な関係があることに着目し、反応の性質と流体混合の機構との相互関係を明らかにし、流通系反応装置設計上の基本的問題を究明した。

オノ篇では、微視的混合が無視できる一次速度過程および微視的混合がきわめてはげしい装置内で複雑な反応が進行する系に対し、巨視的混合がどのような機構で装置の容積効率、反応生成物の性状分布に影響するかを明らかにした。このさい、巨視的混合を代表するモデルのうち最も一般的な拡散モデルを主として適用し、反応装置設計の基準を明確にした。

オス篇においては、微視的混合が反応収率にいかに関与するかを理論的に解析し、液々反応系における液滴の合一・再分裂の過程を取扱って理論の検証を行ない、更に均一系反応操作においても微視的混合が装置設計上重要な因子となることを実験的に明らか

にした。

### 引用文献

- 1) Danckwerts, P. V. ; Chem. Eng. Sci. 2, 1, (1953)
- 2) MacMullin R.B. et. al ; Trans. A.I. Ch.E, 31, 409, (1935)
- 3) Miyauchi, T ; 最近の反応工学, (槇書店)P.31, (1959)
- 4) Rietema, K ; Chem. Eng. Sci. 8, 103, (1958)

# 目 次

## ア 1 篇 流系装置内の巨視的混合

### ア 1 章 一次速度過程が進行する十字流接触装置内の 流体混合

§ 1.1	緒 言	7
§ 1.2	十字流接触装置内の流体混合の影響	8
§ 1.3	多孔板上の液混合特性	20
§ 1.4	理論式の実験的検証と気相混合特性	31
§ 1.5	各種混合模型に対する批判	36
	結 言	37

### ア 2 章 連続重合反応装置内の巨視的混合

2.1	重合反応機作と巨視的混合の関係	42
§ 2.1.1	緒 言	42
§ 2.1.2	連鎖寿命と巨視的混合	42
§ 2.1.3	反応機構と巨視的混合	60
2.2	スチレンの連続溶液重合	63
§ 2.2.1	緒 言	63
§ 2.2.2	スチレンの溶液重合速度	64
§ 2.2.3	スチレンの連続溶液重合	77
2.3	重合反応装置の型式選定の基準	92
§ 2.3.1	緒 言	92
§ 2.3.2	重合反応装置の型式選定	92
	結 言	109

## ア 8 篇 流系装置内の微視的混合

### ア 3 章 流系装置内の微視的混合の影響

§ 3.1	結 言	113
§ 3.2	流系反応装置の設計基礎式	114
§ 3.3	巨視的完全混合槽内の微視的混合	116
§ 3.4	多段直列巨視的完全混合槽内の微視的混合	133

### ア 4 章 異相流系反応装置内の微視的混合

§ 4.1	結 言	136
§ 4.2	反応系および反応速度型式の決定	136
§ 4.3	流系反応実験結果	138

### ア 5 章 均一相流系反応装置内の微視的混合

§ 5.1	結 言	146
§ 5.2	流系反応実験	146
	結 言	158

結 び	162
-----	-----

# 第 1 篇 流系装置内の巨視的混合

## 第 1 章 一次速度過程が進行する 十字流接触装置内の流体混合

### § 1.1 緒 言

物質移動過程の多くは一次の速度過程であり、これが流系装置内の混合に重疊する場合には、流体要素の滞留時間分布に基づく混合のみを考慮すればよい。

流系操作における流体混合の影響は 1930 年頃に確認されて以来、抽出、吸収、蒸留等の物質移動操作に対して、装置内の流体混合の影響が理論的、実験的に検討されてきた。二相向(並)流操作に対しては、種々の装置について混合機構、混合の影響が詳細に研究された。

泡鐘状塔、多孔板段塔等の十字流接触装置についても 1934 年 *Kirschbaum* が段上の液流れ方向に濃度勾配が存在することに注目し、以来多数の研究がなされた。研究の初期段階においては、段上の液相はその平均流方向に全く混合されないという仮定の下に段効率が解析された。*Lewis* ら<sup>12)</sup> は、段上の流体に対して、液、ガス両相はその平均流方向には混合されず、平均流に垂直な方向に液ははげしく混合されているという仮定の下に理論的に段効率が 100% をこえることを示した。*亀井、高松*<sup>8)</sup> は両相は平均流およびトレーに垂直な方向に混合をうけないとして段塔の効率を解析した。しかし、気相が段上の液相中を通過するさい、液相にかなりの混合攪乱を与えることは明らかである。1955 年、*O'Cannell* ら<sup>5)</sup> は液相の混合に槽列模型を適用して点効率と段効率の関係を示す相関式を提出した。*Oliver* ら<sup>15)</sup> は *Wargel*<sup>16)</sup> の循環流模型を適用し、*Johnson* ら<sup>6)</sup> は液飛散模型を提出した。

Foss ら<sup>4)</sup>は Mac Mullin ら<sup>13)</sup>によって明らかにされた一次反応の反応収率を拡張して、滞留時間分布と点効率、段効率の関係をえた。Delaware 大学<sup>3)</sup>においても、段上の液相の混合に対して拡散モデルを適用し段効率の理論的解析を行ない、多数の実験値から種々の操作変数の線型結合により、混合拡散係数に対する実験式を提出した。

以上の研究はすべて液混合の影響のみを考え点効率と段効率とを関係づけたものであり、段上の流体の混合機構に対する研究はほとんどなされていない。

筆者は、多孔板トレーに注目し、操作条件と広範囲に変えて液の流動機構から液の混合機構を推定し、気液両相の混合を考慮して点効率に影響する因子ならびに両相の混合の段効率に及ぼす影響を明らかにした。

## § 1.2 十字流接触装置内の流体混合の影響<sup>\*)</sup>

### 1. 基礎式の誘導

図 1.1 図に示す気液二相十字流接触装置を考え、トレー長さ方向に  $z$  軸、巾方向に  $y$  軸、 $x$ ,  $y$  軸に垂直な気相平均流方向に  $z$  軸をとる。

上述のトレーで、気液間に一次の速度過程(放散)が定常的に進行する場合を考え、以下の仮定をおく。

i) 長さ  $X$ , 巾  $Y$  の長方形断面をもつ1段のトレーを考える。定常操作のもとで、泡高  $Z$ , 液ホールドアップ  $\phi_L$ , 泡沫層単位体積当りの物質移動に有効な界面積  $a$  および物質移動係数  $K_L$ ,  $K_G$  は装置内を通じて均一に保たれる。

ii) 両相は完全に混合されて装置内に入る。両相の装置流入時の

---

\*) 本節の内容は江口 弥氏の学位論文と重複するが、§1.3以降の説明に必要であるので併載した。



移動成分の濃度  $C_{Ll}$ ,  $C_{Gl}$  は一定とする。泡沫層から排出された両相は完全に混合される。

iii) 両相は一定容積流量  $F_L$ ,  $F_G$  で装置に供給され、装置内の物質移動進行にかかわらず、それぞれの流量は不変とする。

また両相の平均流方向に垂直な断面の速度勾配は無視でき、装置内の任意の位置で流速  $u_L$ ,  $u_G$  は一定とする。

iv) 装置内の流体混合は拡散模型で代表でき、両相に対して装置内を通じ一定の拡散係数  $E$  が仮定される。 $\xi$ , および  $\eta$  軸方向の両相の混合拡散係数をそれぞれ  $E_{L\xi}$ ,  $E_{G\xi}$ ,  $E_{L\eta}$ ,  $E_{G\eta}$  とする。 $\eta$  軸方向の両相中の移動成分の濃度は均一に保たれるとする。

v) 通常一段当りの両相内の移動成分の濃度変化は小であるから、平衡関係を次式の線型方程式で代表する。

$$C_G = m C_L^* + b \quad (1.1)$$

$$C_G^* = m C_L + b \quad (1.1')$$

i) ~ iv) の仮定から、オ 1.2 図の微小容積要素について両相内の移動成分の物質収支をとると、液相に対して (1.2) 式、気相に対して (1.3) 式が成立する。

$$E_{L\xi} \phi_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial \xi^2} + E_{L\eta} \phi_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial \eta^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial \xi} - K_L a (C_L - C_L^*) = 0 \quad (1.2)$$

$$E_{G\xi} \phi_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial \xi^2} + E_{G\eta} \phi_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial \eta^2} - u_G \frac{\partial C_G}{\partial \xi} + K_G a (C_G^* - C_G) = 0 \quad (1.3)$$

ここに、 $\phi_G = 1 - \phi_L$  である。

一般に、(1.2) および (1.3) 式を (1.1) 式および境界条件の下で解けばよいが、解は非常に複雑となるから、次の仮定を基にして解く。

vi) 液流れ方向に垂直な断面における液の混合ははげしく次の条件が満足される。

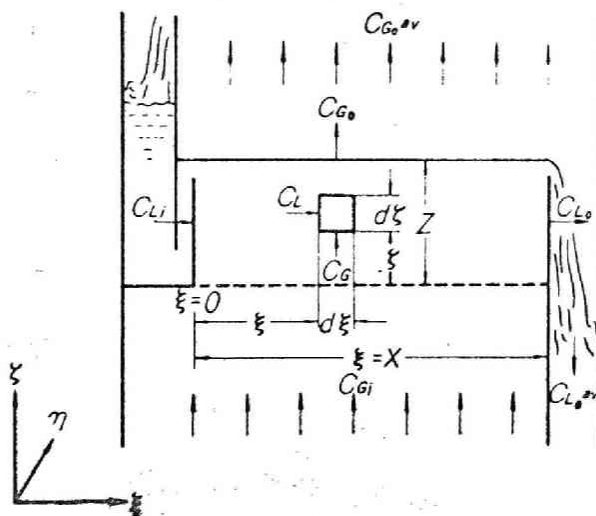


图 1.1 十字流接触装置

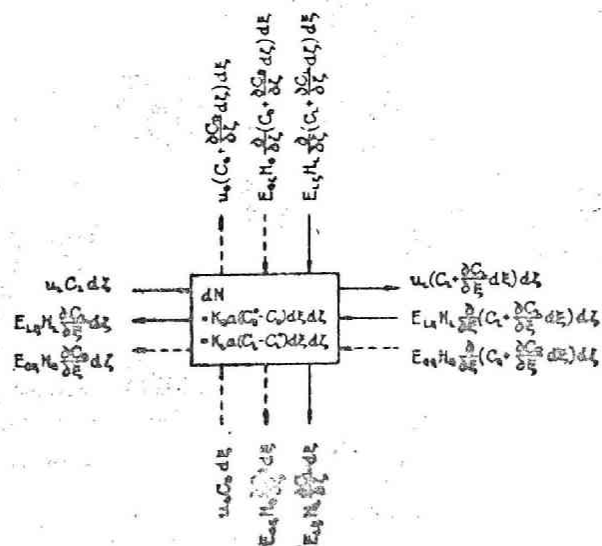


图 1.2 物质收支

$$E_{Lg} = \infty, \quad \partial C_L / \partial g = 0 \quad (1.4)$$

Vii)  $g$  軸方向の気相の移動範囲は比較的小さいものと考えられ、近似的に次式が成立する。

$$E_{Gg} = 0 \quad (1.5)$$

## 2. 両相の濃度勾配

(1.5) 式の関係と基礎式 (1.3) に代入すると

$$E_{Gg} \phi_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial g^2} - u_G \frac{\partial C_G}{\partial g} + K_G a (C_G^* - C_G) = 0 \quad (1.6)$$

$C_G^*$  は  $g$  における連続相中の移動成分の濃度  $C_L$  に対する平衡濃度であるから (1.1') 式を上式の関係に代入し、(1.4) 式の関係を考慮すると、(1.6) 式は次の常微分方程式に変換される。

$$\frac{d^2 C_G}{d(g/2)^2} - 2M_G \frac{dC_G}{d(g/2)} - 2M_G N_G [C_G - (mC_L + b)] = 0 \quad (1.7)$$

ここに、

$$M_G = u_G Z / 2 E_{Gg} \phi_G \quad (1.8a)$$

$$N_G = K_G a Z / u_G = K_L a Z / m u_G \quad (1.8b)$$

気相の出入口断面に Danckwerts の境界条件<sup>2)</sup>を適用すると

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_G}{d(g/2)} \Big|_{g/2 \rightarrow 0^+} &= 2M_G (C_{G, g/2 \rightarrow 0^+} - C_{Gi}) \\ \frac{dC_G}{d(g/2)} \Big|_{g/2 \rightarrow 1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

(1.7) 式を上式の境界条件で解けば、段上の気相の濃度勾配は次式で与えられる。

$$\frac{C_G - C_G^*}{C_{Gi} - C_G^*} = 2X \frac{(p+1)e^{M_G(1+p)}e^{M_G(1-p)\xi/2} - (1-p)e^{M_G(1-p)}e^{M_G(1+p)\xi/2}}{(1+p)^2 e^{M_G(1+p)} - (1-p)^2 e^{M_G(1-p)}} \quad (1.10)$$

$$\text{ここに, } p = (1 + 2N_G / M_G)^{1/2} \quad (1.11)$$

下添いは装置流入直前の値を示す。

液相の濃度  $C_L$  は (1.4) 式から  $\xi$  のみの関数となるから、  
(1.2) 式の両辺を  $\xi$  に関して 0 から  $Z$  まで積分すると、

$$E_L \xi Z \phi_L \frac{d^2 C_L}{d\xi^2} - u_L Z \frac{dC_L}{d\xi} - \int_0^Z K_L a (C_L - C_L^*) d\xi = 0 \quad (1.12)$$

(1.12) 式の積分項を (1.1) および (1.10) の両式の関係性を考慮して計算すると、

$$\begin{aligned} \int_0^Z K_L a (C_L - C_L^*) d\xi &= K_L a (C_L - C_{Li}^*) \int_0^Z \frac{1}{m} (C_G - C_G^*) d\xi \\ &= \frac{K_L a Z}{N_G} \left[ 1 - \frac{4pe^{2M_G}}{(1+p)^2 e^{M_G(1+p)} - (1-p)^2 e^{M_G(1-p)}} \right] (C_L - C_{Li}^*) \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\text{ここに, } C_{Li}^* = (C_{Gi} + b) / m$$

したがって、(1.12) 式は次式のように変形される。

$$\frac{d^2 C_L}{d(\xi/x)^2} - 2M_L \frac{dC_L}{d(\xi/x)} - 2M_L N_L \alpha (C_L - C_{Li}^*) = 0 \quad (1.14)$$

ここに、

$$M_L = u_L x / 2 E_L \xi \phi_L \quad (1.15a)$$

$$N_L = K_L a x / u_L = 2 N_G \quad (1.15b)$$

$$\alpha = \frac{1}{N_G} \left[ 1 - \frac{4pe^{2M_G}}{(1+p)^2 e^{M_G(1+p)} - (1-p)^2 e^{M_G(1-p)}} \right] \quad (1.15c)$$

$$\lambda = m F_G / F_L \quad (1.15d)$$

(1.14) 式と境界条件

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_L}{d(\xi/x)} \Big|_{\xi/x \rightarrow 0^+} &= 2M_L(C_{L\xi/x \rightarrow 0^+} - C_{Li}) \\ \frac{dC_L}{d(\xi/x)} \Big|_{\xi/x \rightarrow 1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

で解くと (1.17) 式が得られる。

$$\frac{C_L - C_{Li}^*}{C_{Li}^* - C_{Li}} = 2x \frac{(H_G^0) e^{M_L(1+\theta)} e^{M_L(1-\theta)(\xi/x)} - (1-\theta) e^{M_L(1-\theta)} e^{M_L(1+\theta)(\xi/x)}}{(1+\theta)^2 e^{M_L(1+\theta)} - (1-\theta)^2 e^{M_L(1-\theta)}} \quad (1.17)$$

ここに、

$$\theta = (1 + 2N_L \alpha / M_L)^{1/2} = (1 + 2\lambda N_G \alpha / M_L)^{1/2} \quad (1.18)$$

(1.17) 式は液相内の移動成分の濃度勾配を示す。

(1.17) 式と (1.10) 式に代入すれば、段上の任意の位置 ( $\xi, \zeta$ ) における気相中の濃度が求められる。

$$\begin{aligned} \frac{C_G - C_{Gi}}{C_{Gi}^* - C_{Gi}} &= \left[ \frac{2(1+\theta) e^{M_L(1+\theta)} e^{M_L(1-\theta)(\xi/x)} - 2(1-\theta) e^{M_L(1-\theta)} e^{M_L(1+\theta)(\xi/x)}}{(1+\theta)^2 e^{M_L(1+\theta)} - (1-\theta)^2 e^{M_L(1-\theta)}} \right] \\ &\times \left[ 1 - \frac{2(1+p) e^{M_G(1+p)} e^{M_G(1-p)(\zeta/z)} - 2(1-p) e^{M_G(1-p)} e^{M_G(1+p)(\zeta/z)}}{(1+p)^2 e^{M_G(1+p)} - (1-p)^2 e^{M_G(1-p)}} \right] \end{aligned} \quad (1.19)$$

装置から排出される液相中の移動成分の平均濃度  $C_{Loav}$  は仮定 Vi) より

$$C_{Lo} = C_{Loav} \quad (1.20)$$

したがって液相出口平均濃度は(1.17)式から求められる。

$$C_{Low} = C_{Lo} = \frac{4g e^{2M_L}}{(1+g)^2 e^{M_L(1+g)} - (1-g)^2 e^{M_L(1-g)}} \quad (1.21)$$

気相の出口状態における平均濃度  $C_{Goav}$  はトレイ全体にわたる物質収支

$$F_G(C_{Goav} - C_{Gi}) = F_L(C_{Li} - C_{Low}) \quad (1.22)$$

もしくは、(1.19)式の  $z/\delta$  に 1 を代入して得られる  $C_G$  の値のトレイ長さ方向に対する積分平均をとることによって求められる。

蒸溜、吸収操作では濃度表示にモル分率をとるのが通常であり、より広い範囲にわたって平衡関係の直線性が保たれよう。通常段上の両相のモル比容の変化は小さく、気液両相の着目成分のモル分率を  $y, x$  で表わすと

$$\frac{x - x_i^*}{x_i - x_i^*} = \frac{C_L - C_{Li}^*}{C_{Li} - C_{Li}^*}, \quad \frac{y - y_i}{y_i^* - y_i} = \frac{C_G - C_{Gi}}{C_{Gi}^* - C_{Gi}} \quad (1.23)$$

平衡関係は

$$y = m'x^* + b', \quad y^* = m'x + b' \quad (1.24)$$

また容積供給速度の代りにモル供給速度  $L, G$  ととれば、

$$\lambda = m' F_G / F_L = m' G / L \quad (1.25)$$

したがって、前述の関係式は、 $x, y$  濃度表式においてもそのまま適用できる。

### 3. 点効率 $E_p$

点効率  $E_p$  は(1.26)式で定義される。

$$E_p = \frac{C_{Go} - C_{Gi}}{C_{Go}^* - C_{Gi}} = \frac{y_o - y_i}{y_o^* - y_i} \quad (1.26)$$

気相の出口状態における濃度  $y_0$  は (1.19) 式で与えられ、 $y_0^*$  は  $y_0$  における液相濃度  $x$  に平衡な濃度であるから (1.17) 式から計算される。したがって点効率 は次式で計算される。

$$E_p = 1 - \frac{4pe^{2M_G}}{(1+p)^2 e^{M_G(1+p)} - (1-p)^2 e^{M_G(1-p)}} \\ = N_G \alpha = N_L \lambda / \lambda \quad (1.27)$$

(1.27) 式は物質移動単位数とガス混合修正ペクレ数の関数であり、点効率は物質移動係数、接触界面積、気相の平均接触時間の他、気相の混合度によっても左右される。ガス混合は仮定 Vii) により  $E_p$  のみに影響し、物質移動の難易は  $E_p = N_G \alpha$  が決定する。したがって、スケールアップにあたって、常に  $E_p$  の値を一定と考えることは必ずしも妥当ではない。

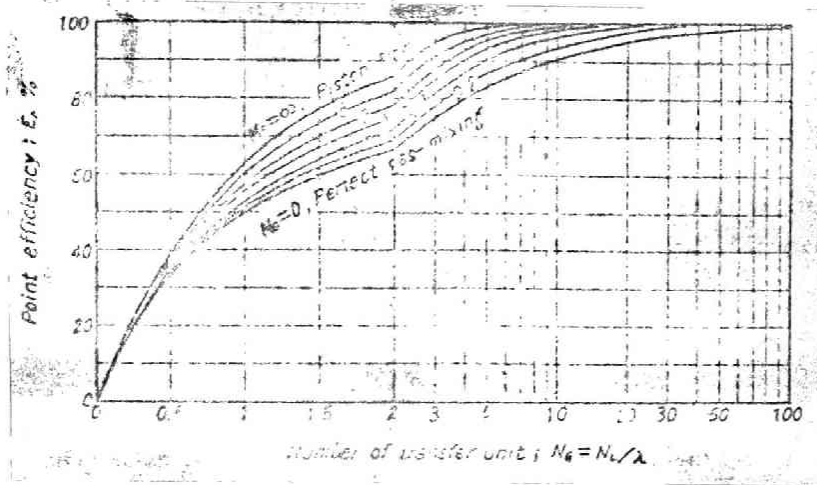
さて、気相の混合の両極限状態における  $E_p$  の値を考える。気相が完全混合の状態にある場合は

$$\lim_{M_G \rightarrow 0} E_p = \frac{N_G}{1 + N_G} = \frac{N_L / \lambda}{1 + N_L / \lambda} \quad (1.28)$$

気相が押し出し流水の状態にあるときは

$$\lim_{M_G \rightarrow \infty} E_p = 1 - e^{-N_G} = 1 - e^{-N_L / \lambda} \quad (1.29)$$

オ 1.3 図は  $N_G$  の  $E_p$  に及ぼす影響を  $M_G$  を助変数にとって示している。  $0.5 < N_G < 2.0$  の範囲において  $E_p$  の  $M_G$  による変化は非常に大きい。



※1.3図 点効率と移動単位数, ガス相混合度の関係

#### 4. 段効率

マーフリー段効率は気相基準の下では次式で定義される。

$$E_{MG} = \frac{C_{Goav} - C_{Gi}}{C_{Goav}^* - C_{Gi}} = \frac{y_{oav} - y_i}{y_{oav}^* - y_i} \quad (1.30)$$

ここに,  $C_{Goav}^* = m C_{Loav} + b$ ,  $y_{oav}^* = m' x_o + b'$

(1.30) 式に (1.21) 式および (1.19), (1.22) 両式から計算される  $C_{Goav}$  を代入すれば

$$E_{MG} = \frac{1 - \{(48e^{2M_L}) / [(1+8)^2 e^{M_L(1+8)} - (1-8)^2 e^{M_L(1-8)}]\}}{(48\lambda e^{2M_L}) / [(1+8)^2 e^{M_L(1+8)} - (1-8)^2 e^{M_L(1-8)}]} \quad (1.31)$$

液相基準マーフリー段効率は同様に

$$E_{ML} = \frac{C_{Li} - C_{Loav}}{C_{Li} - C_{Loav}^*} = \frac{x_i - x_{oav}}{x_i - x_{oav}^*} = \frac{E_{MG} \lambda}{1 + E_{MG} (\lambda - 1)} \quad (1.32)$$

段上の液相が完全混合の場合は



$$\lim_{M_L \rightarrow 0} E_{MG} = E_p, \quad \lim_{M_L \rightarrow 0} E_{ML} = \frac{\lambda E_p}{1 + E_p(\lambda - 1)} \quad (1.33)$$

液相が押出し流れの場合は

$$\left. \begin{aligned} \lim_{M_L \rightarrow \infty} E_{MG} &= \frac{1}{\lambda} (e^{\lambda E_p} - 1) \\ \lim_{M_L \rightarrow \infty} E_{ML} &= \frac{1 - e^{-\lambda E_p}}{1 - (1/\lambda)(1 - e^{-\lambda E_p})} \end{aligned} \right\} \quad (1.34)$$

マーフリー段効率 $\lambda$ ,  $E_p$ ,  $M_L$ によって決定される。オ1.4図は $E_{MG}$ に対する $M_L$ ,  $\lambda$ ,  $E_p$ の影響を示したものである。

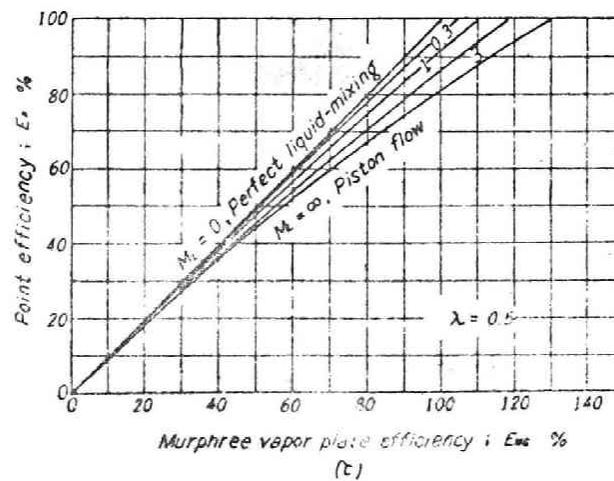
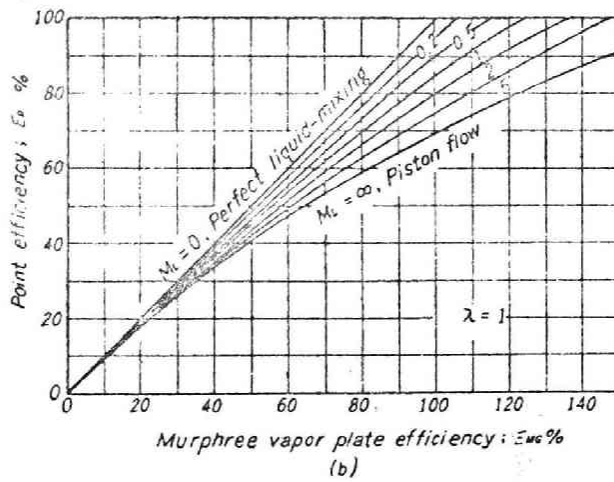
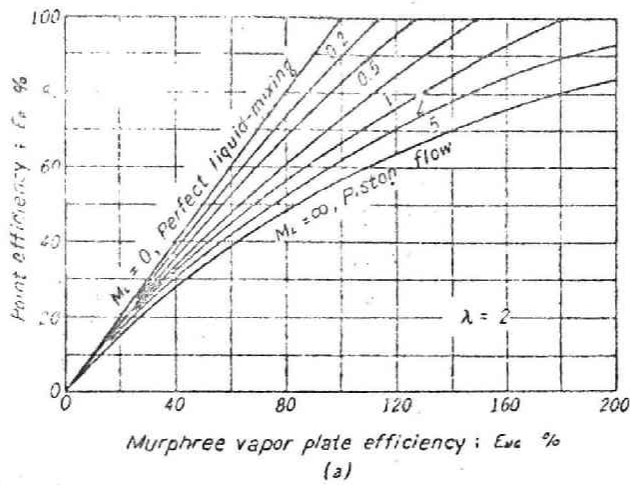
オ1.3図およびオ1.4図から、 $N_G$ ,  $M_L$ ,  $M_G$ の値が既知の場合は、 $E_p$  および  $E_{MG}$  を容易に決定すること出来る。

オ1.5図は $M_G$ ,  $M_L$ をパラミーターにとり、 $E_{MG}$ と $N_G$ の関係を示した図であって、段効率は $M_L$ ,  $M_G$ に大きく影響をうけ、 $M_G$ の影響は $M_L$ の影響に重畳する。気相の混合の影響は $N_G$ の値が0.5~2.0の範囲で顕著である。オ1.6図は $M_G \rightarrow 0$ における $E_{MG} = (E_{MG})_{M_G \rightarrow 0}$ と気相がある混合状態をもつ場合の $E_{MG}$ の比が $N_G$ によっていかに変化するかと図示したものである。

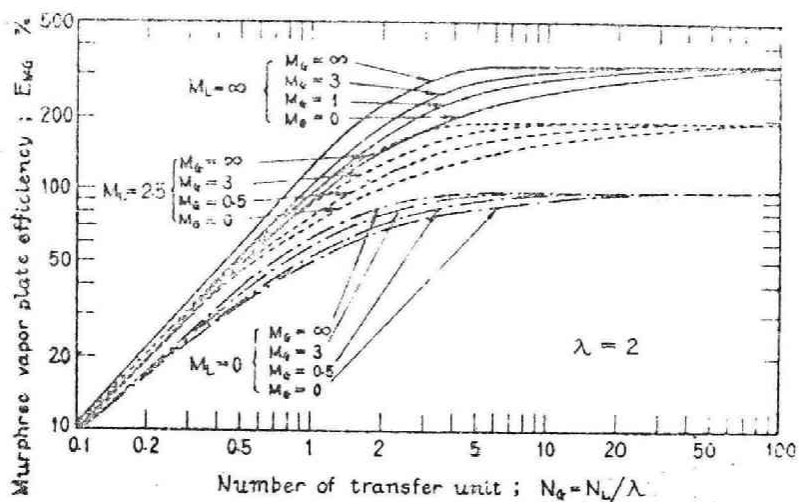
段塔の径が拡大された場合を考えよう。多孔板塔のスケールアップにあたって $m_G/L$ ,  $u_G$ は一定に保たれるのが通例である。プレート間隔が一定の場合は、 $Z$ の値をも一定に保たれるであろう。便宜上、 $m_G/L = 2$ ,  $u_G = 15 \text{ cm/sec}$ ,  $Z = 20 \text{ cm}$ と仮定しよう。 $m$ ,  $G/L$ が一定に保たれる場合、液流路長 $X$ に比例して流路巾 $Y$ が増大するから、 $u_L$ は $X$ に比例して増大する。一般に、 $Z$ ,  $u_G$ が一定の場合、 $\phi_G$ ,  $E_{G5}$ ,  $E_{L5}$ の値は $u_L$ の変化に対して鋭敏には影響されないから、次の値を仮定する。

$$\phi_G = 0.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^3, \quad E_{G5} = 100 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

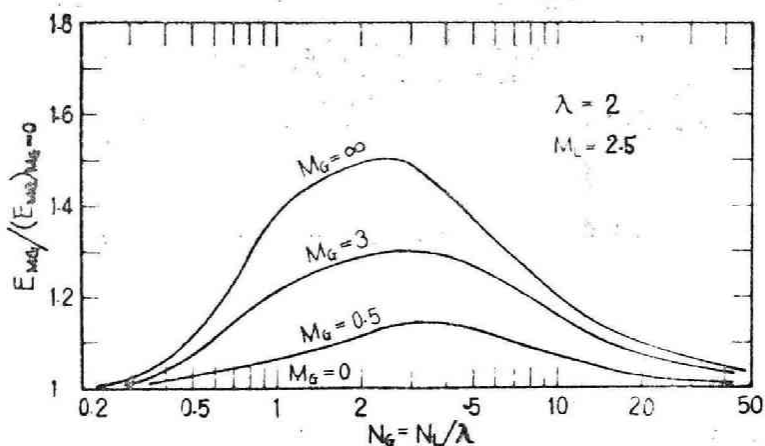
$u_L$ の変化に対して、 $K_G a$ の値も影響をうけるとおもわれるが、便宜上 $K_G a$ は $K_G a = 0.75 \text{ sec}^{-1}$ 一定に保たれるとする。オ1.7図



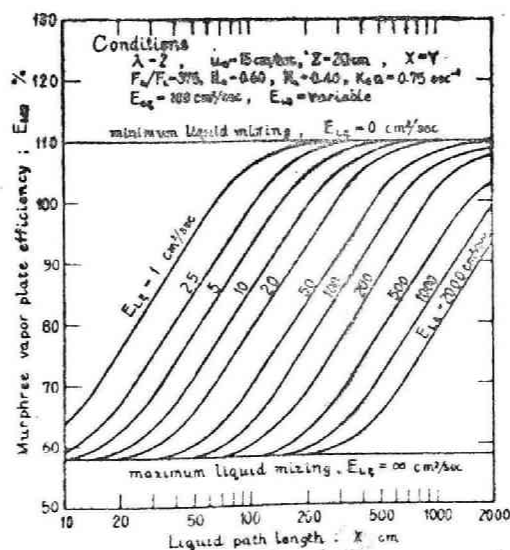
※1.4図 段効率と  $\lambda$ ,  $E_p$ ,  $M_L$  との関係



※1.5図 段効率の両相混合度による依存性



※1.6図 段効率に及ぼすガス混合度の影響



※1.7図 段効率に対する塔径拡大の効果

はこのような条件で液流路長 $X$ の増大に伴う $EMG$ の変化の状態を示したもので、 $X$ の増大とともに、 $EMG$ の値は一様に増大する。

### § 1.3 多孔板上の液混合特性

#### 1. 実験装置と操作

実験装置の概略をFig. 1.8図に示した。装置の主要部は巾 $10.0\text{ cm}$ 、有効液流路長さ $60.0\text{ cm}$ または $40.0\text{ cm}$ の長方形断面を有する1段のトレーである。堰りとしては、段上の液滞留高さを自由にかえうる多孔板堰を主として用いた。堰の上にはきわめて目の細かいネットを取付け泡沫の堰外への流下を防いだ。

ガスの分散は厚さ $1.5\text{ mm}$ の硬質塩化ビニル製の多孔板 $A$ にて行なった。多孔板条件をFig. 1.1表に示す。

流体としては、連続相に水道水、分散相に空気を使用した。水道水は恒温槽 $a$ 、定水位槽 $b$ を経てトレーの一端に供給され、他端の堰を経て排出される。空気はブローヤ $c$ 、予熱器 $d$ 、飽和釜 $e$ 、充填層 $f$ を経て多孔板下部のガス室に送入され、段上で十字流接触を行なって排出される。

段上で形成される泡層の高さは目測によった。段上の液滞留量は、多孔板上に観察上相等量の清澄液層が存在する範囲においては、段上の静圧により測定した。しかし、泡層が発達するガス速度以上の範囲においては、段上の静圧が液滞留高さのみの関数とならない場合が多いため、出入口のコック $V_1$ 、 $V_2$ を瞬時的に閉じ、トレー上に滞留する全液量を測定し補正した。

液の混合伝散係数はトレーサー定常法によった。トレーサーには食塩を使用し、食塩飽和水溶液を下流堰より上流 $10\text{ cm}$ 、多孔板床面より $1\text{ cm}$ 上方の箇所より線状に供給した。液相中のトレーサー濃度は電気伝導度によって測定した。電導度検出電極 $g$ には直径約 $1\text{ mm}$ のビニル製ネットをかぶせ、段上の泡層の流動およびトレーサー濃度分布が定常に達した後これを直接泡層中に挿入し、



ネット中にたまる液の電導度を測定した。水道水の電導度は日によって多少異なるが、これは食塩水溶液の電導度に比し無視できる程度である。実験温度は15°C内外である。

## 2. 実験結果および考察

### 1) 液流動状態

多孔板上の液ガスの混合は操作条件、物性等によって定まる液ガスの流動機構によって規定される。この流動状態は種々の操作条件のうち空塔ガス速度  $U_G$  に大きく左右される。Fig. 1-9 はガス速度の変化による段上の液相の状態の変化を示す図である。

多孔板 No. 1, 2 および 3 では、それぞれ  $U_G \cong 4, 6$  および  $7 \text{ cm/sec}$  以上でガスは多孔板より均一に泡出する。また  $U_G < 10 \sim 15 \text{ cm/sec}$  では段上に清澄液層が存在する (Fig. 1-9 (a), (1, 2))。ガス泡は  $U_G$  の小さい範囲で、清澄液層中をジグザグ状あるいはラセン状に複雑に上昇し、清澄液層上に液惹膜でおおわれた泡沫層を形成する (Fig. 1-9 (a), (1))。  $U_G$  の増大とともに清澄液層は減少し泡沫層が発達して (Fig. 1-9 (a), (2))、段上の液ホールドアップ  $\phi_L$  は Fig. 1-10 に示すように徐々に減少する。

便宜上清澄液層の明確に観察されるガス速度の操作範囲を領域 I とよぶことにする。

$U_G$  が  $10 \sim 15 \text{ cm/sec}$  より大きくなると (Fig. 1-9 (b))、  $U_G$  の増大とともに惹膜でおおわれた細胞状の泡沫層が急激に発達し、液ホールドアップ  $\phi_L$  の減少割合は大となる。  $U_G \cong 25 \text{ cm/sec}$  で  $\phi_L$  は最小値を示したのち再び増加し始める。この範囲で形成される細胞状泡沫層はきわめて不安定であって上下方向に変動する。また主として液流れと反対の方向に泡沫層高さに傾斜が生じ、主として上流方向へ泡沫の対流現象が生ずる。あるいは泡沫層に一定方向の定まった傾斜が生ぜず、泡高の最大値を示す位置が時間的に変動することもあるが、いづれにせよ泡沫高さは段上一定とならないことが多い。Fig. 1-11 は泡沫層の傾斜の度合  $\Delta Z$  トレ

—長さ /  $m$  当りの泡沫高さの差)を示したものである。ここで  $\Delta Z$  は下流の泡高が上流のそれより大きい場合を負にとってある。この範囲の泡沫高傾斜は多孔板下のガスの導入方法を変えても変化しないことから、泡沫傾斜はガス分散の不均一によるものではなく、液膜細胞状泡沫の特性と考えられる。このような細胞状泡沫が発達する操作範囲を領域Ⅱと呼ぶ。

さらに  $U_G$  を増大させると、 $\phi_L$  および泡高  $Z$  の値は  $U_G$  および多孔板寸法に無関係に段上の液滞留高さ  $Z_L$  によりほぼきまるある一定値に収斂し、ガス泡は液中にこまかく分散して、その中をガスはジェット状に噴出する(オ 1・9 図(c))。このように  $\phi_L$  が一定値を示す操作範囲を領域Ⅲと呼ぶことにする。

以上述べた段上の液の流動状態は領域Ⅱを除き液流速の影響をほとんど受けない。

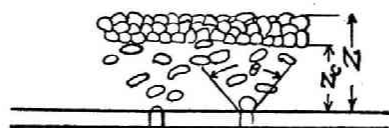
なお、開口比の小さい No. 1, 2 の多孔板は  $U_G$  の大なる範囲では圧損失が大きいため領域Ⅰでのみ用い、開口比の大きい No. 5, 6, 7, 9, 10, 11 の多孔板は  $U_G$  の小さい範囲で孔よりの裏もれが大きく安定操作は不可能のため、これらの多孔板に対しては領域Ⅲを主体として実験した。

領域Ⅰ, Ⅱの境界は判然としませんが、泡沫傾斜の生じ始める点を境界と考えれば、境界ガス速度  $U_{Gc1}$  は幾分  $Z_L$  の影響を受けるが多孔板 No. 1, 2 に対して  $10 \sim 15 \text{ cm/sec}$  である。領域Ⅱ, Ⅲの境界には  $\phi_L$  が  $U_G$  に対して無関係となる点をとれば境界ガス速度  $U_{Gc2}$  はオ 1・12 図に示すように  $Z_L$  および多孔板条件により規定される。段上  $Z_L$  が小さい程領域Ⅱの範囲が広く細胞状泡沫は形成されやすいが、 $Z_L$  が大となると領域Ⅱをほとんど経ずに領域ⅠからⅢへ移行する。

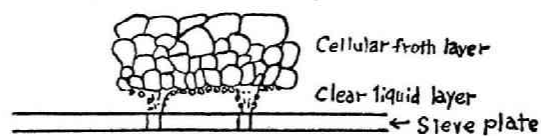
#### ii) 液混合特性

トレーサーを下流のある断面から一定速度で供給するトレーサー一定常法において、段上のトレーサー濃度勾配の定常性が保たれているとき液流方向の液相の混合が時間的、空間的に一様である

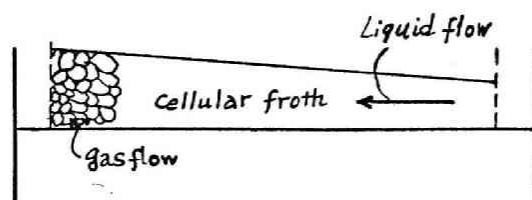
a-1



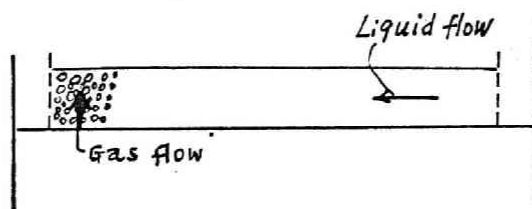
a-2



b

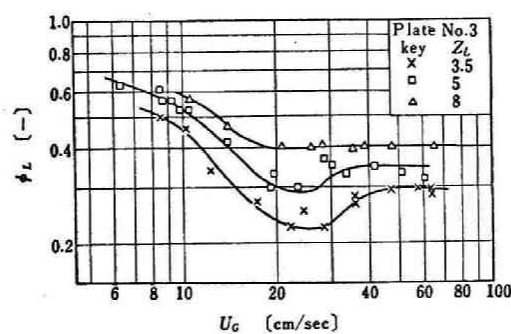


c

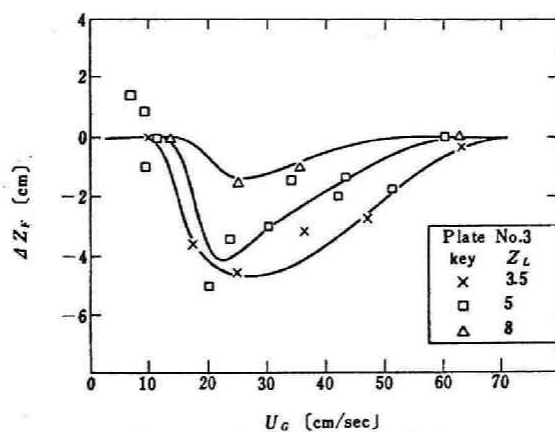


※1.9 図 段上液の流動状態

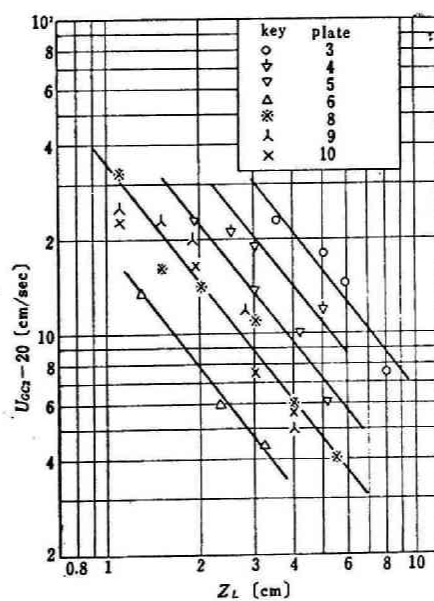




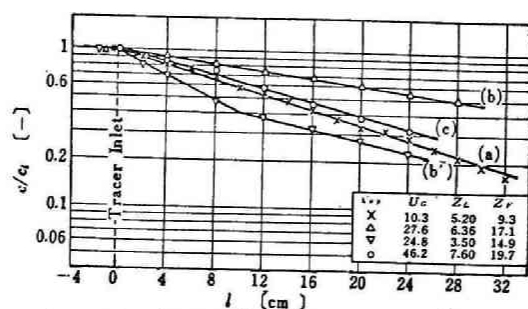
※1.10図 液ホールドアップ



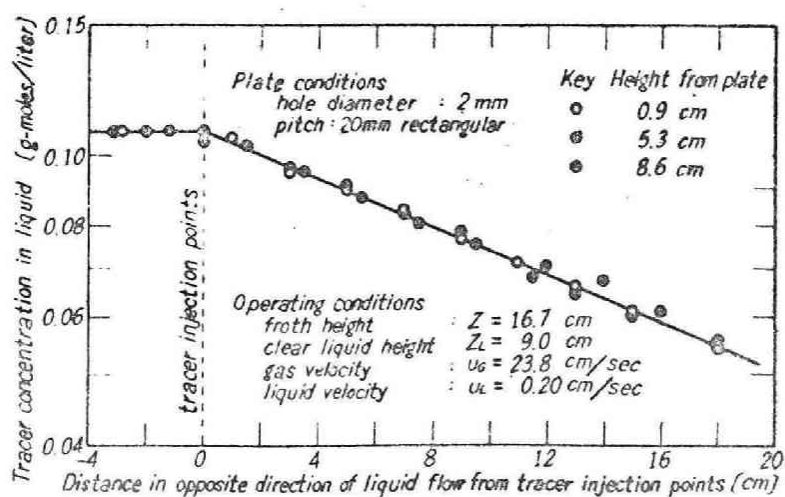
※1.11図 泡高さの傾斜



※1.12図 領域Ⅱ,Ⅲの境界ガス速度



※1.3図 液平均流方向のトレーサー濃度勾配



※1.4図 段上の高さ方向の濃度勾配の有無

と仮定し、液流方向に垂直な任意断面についてのトレーサーの物質収支をとると(1.35)式が成立する。

$$dC/d\xi = -U_L \xi / E_L \phi_L \quad (1.35)$$

ここに、 $C$ はトレーサー供給面から上流に距離 $\xi$ はなれた断面におけるトレーサー濃度、 $C_i$ は $\xi \leq 0$ の断面におけるトレーサー濃度である。また $E_L \xi$ は液流れ方向の液側混合伝散係数、 $U_L$ は見掛け流速である。

図1.13は段上の液流方向のトレーサー濃度勾配である。図1.14図は泡沫層内の高さによるトレーサー濃度の変化を示したもので、 $Z_L=9$ 、 $Z=16\text{ cm}$ という条件にもかかわらず、上流から下流に至るまでトレーサー濃度は高さによってほとんど変化せず、液平均流方向に垂直な方向の液混合は十分はげしいことがわかる。この事実は§1.2の仮定(Vi)の妥当性を示す。多孔板床面より1 cm上方の相所より線状にトレーサーを注入しても妥当であるから、図1.13図の傾斜から液平均流方向の混合伝散係数 $E_L \xi$ を算出した。図1.13図において(b)を除いて片対数方眼紙上でトレーサー濃度は直線的に変化する。同図(a)は領域Ⅰ、(b)、(c)は領域Ⅱ、(c)は領域Ⅲの操作範囲にある。

図1.15図はNo.3の多孔板を使用した場合の実験全操作範囲

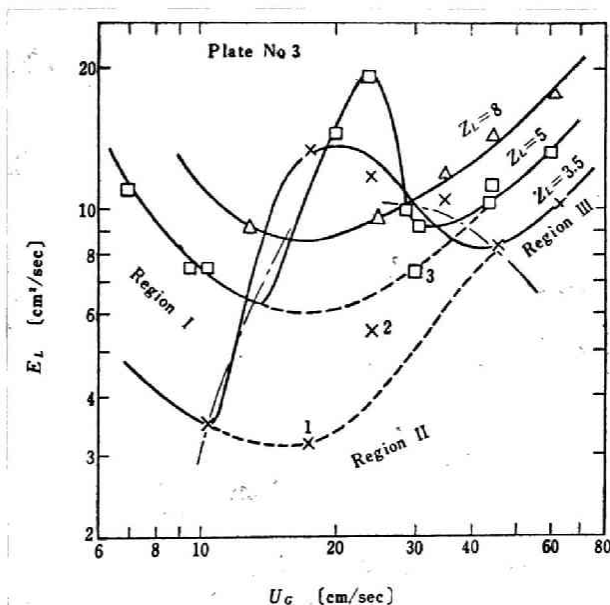


図1.15 液相混合伝散係数のガス流速による変化

における  $E_{L\frac{1}{2}}$  の変化の模様を示したものである。領域Ⅰにおいては  $U_G$  の増大とともに  $E_{L\frac{1}{2}}$  は減少する。この領域における清澄液層上に形成される細胞状泡沫層内の液混合は、主として、泡沫が液流方向に移動することならびにガス泡の崩壊時に生成する液飛沫の飛散にあると考えられる。一方清澄層中の液混合は清澄層を通過する気泡が液に与える乱れによって左右される。これらの機構が並列的に起こっている場合、液流れ方向に垂直な方向の液の混合がはげしいことを考慮すると、清澄、泡沫両層の液流れ方向の総括混合拡散係数は近似的に (1.36) 式で表わされる。

$$E_{L\frac{1}{2}} = E_C \phi + E_F (1 - \phi) \quad (1.36)$$

ここに、 $E_C$ 、 $E_F$  はそれぞれ清澄層および泡沫層内の液流方向の混合拡散係数であって、 $\phi$  は段上の総括液ホールドアップに対する清澄層内の液ホールドアップの比である。観察上泡沫層内では液流方向の液の輸送速度は小さく、かつ  $U_G$  の小なる範囲においては  $\phi \cong 1$  であることから  $E_{L\frac{1}{2}} \cong E_C$  であり、領域Ⅰの  $U_G$  の小なる範囲においては、液の混合は清澄層内の混合に支配される。

$U_G$  の増大とともに泡層の流動状態は  $\alpha 1.9$  図  $a$  から  $b$  へ移行して、清澄液層は減少し細胞状泡沫が増加するため、 $\phi$  は減少すると同時に、 $\alpha 1.9$  図  $a$  に示すガスの上昇角度  $\theta$  も減少し、結果的に  $E_{L\frac{1}{2}}$  は  $U_G$  の増大にもかかわらず減少するものと考えられる。

領域Ⅲにおいてはガスが泡層を攪乱しながら上昇し、ガス速度の上昇とともに液乱れも大きくなるため  $E_{L\frac{1}{2}}$  は  $U_G$  と共に一様に増大する。

細胞状泡沫が大部分を占める領域Ⅱにおいては、泡沫自身の見掛け上の流動はきわめて緩慢であるが  $E_{L\frac{1}{2}}$  はきわめて大きい値を示す場合がある。 $\alpha 1.10$  図の泡沫傾斜の形成される  $U_G$  の値と  $E_{L\frac{1}{2}}$  の急激に増大する  $U_G$  の値はほぼ一致することから  $E_{L\frac{1}{2}}$  の急増する原因は泡沫の上流方向への対流にあると考えられる。 $\alpha 1.15$  図の点綴点 1.2 および 3 は泡沫傾斜が不均一で、出口付近傍の傾斜

は小さく入口堰近傍で大きな負の傾斜を生じた場合(このような状態でのトレーサー濃度勾配はオ1.13図b'のようになる)の出口堰近傍の $E_{L3}$ の値であつて、 $E_{L3}$ は小さい値を示す。このことから領域Ⅱにおいて泡沫の対流をひきおこす泡沫高傾斜が生成せねば $E_{L3}$ は図中の点線のように変化するものと考えられる。またオ1.15図の $Z_L=8$ の実測値は $E_{L3}$ の極大値を経ずに $U_G$ とともに変化するが、オ1.11図の泡層傾斜をみれば明らかなように、 $\Delta Z$ の値は $Z_L$ の小さい範囲の実測値に比べ小さいことから妥当である。

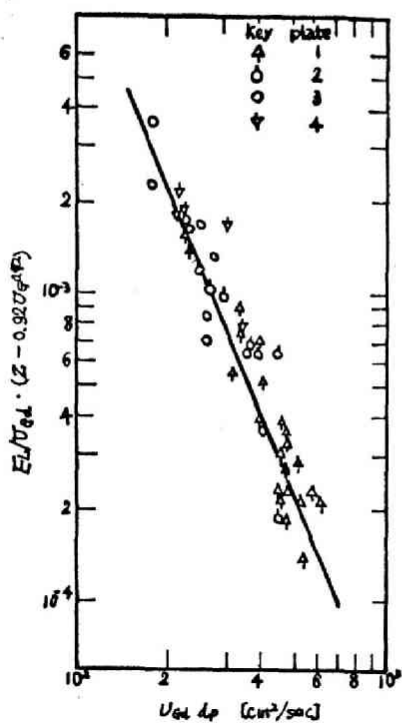
以上の考察から、領域Ⅱでは泡沫層の流動状態と同様 $E_{L3}$ の測定値の再現性が乏しいため、この範囲をのぞいて領域ⅠおよびⅢにおける $E_{L3}$ の相関を行なつた。領域Ⅰにおいては清澄層内の混合が支配的であるから、孔通過時のガス速度 $U_{Gd}$ 、清澄液層の高さ $Z_c$ を用いた $Pe$ 数(ここで $Z_c$ は横田の式<sup>17)</sup> $Z_c = Z - 0.92 U_G^{0.6}$ を用いた)と孔通過時の $Re$ 数に比例する因子 $d_p U_{Gd}$ とを点綴するとオ1.16図に示すように実測値はほぼ1本の直線の関係に位置し(1.37)式が成立する。

$$\frac{E_{L3}}{U_{Gd}(Z - 0.92 U_G^{0.62})} = 9.50 \times 10^2 (U_{Gd} d_p)^{-2.46} \quad (1.37)$$

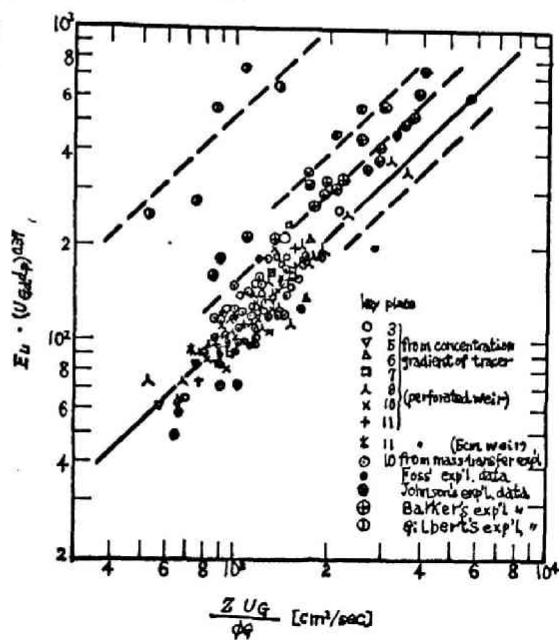
領域Ⅲにおいては一様な泡層が形成されるから、 $Pe$ 数に $Z U_G / E_L \phi_G$ をとり、これと $U_{Gd} d_p$ とを点綴すると $Z U_G / E_L \phi_L$ は $(U_G d_p)^{-0.37}$ に比例する結果が得られ(1.38)式の関係で相関される(オ1.17図)。

$$\frac{\phi_G E_{L3}}{Z U_G} = 0.11 (d_p U_{Gd})^{-0.37} \quad (1.38)$$

図中、記号\*で示した点は多孔板No. 10、に5cmの仕切堰をもうけた場合の $E_{L3}$ の値であつて、この場合においても多孔板堰を用いた場合と同様に(1.38)式で相関される。また同じ仕切堰および多孔板を $U_G = 106 \text{ cm/sec}$ 、 $Z = 7.9 \text{ cm}$ で操作した場合、



※1.16図 領域Ⅰにおける液相混合拡散係数の相関



※1.17図 領域Ⅲにおける液相混合拡散係数の相関

※1.2表 諸家の実験条件

Author	Tray dimension length × width (cm) × (cm)	Sieve plate hole dia (mm)	free area (%)	Weir height (cm)
Foss, et. al.	91.5 × 24.1	4.75	10.6	
Johnson, et. al	91.5 × 7.6	3.18	9.2	10.2
Gilbert	91.5 × 30.5	4.75	5	(2.54 5.08)
Barber, et. al	174 × 31.8	4.75	5	(5.08 7.62)

McAlister ら<sup>14)</sup>が指摘したような、液流方向に垂直なトレー市方向に泡沫層の振動を観測したが、この場合も(1.38)式で相関できる(図中記号○)。同図中、記号●, ⊗, ⊕ および ⊙ はそれぞれ Foss ら<sup>4)</sup>, Johnson ら<sup>7)</sup>, Barker ら<sup>1)</sup> および Gilbert<sup>6)</sup>の実験データを再計算して点綴したもので、Gilbert の実測値をのぞき(1.38)式は Foss, Johnson, Barker の実測値をもよく相関する。なお、参考のため諸家の実験条件をオ1.2表に示す。

領域Ⅱ, Ⅲの境界ガス速度  $U_{GC2}$  は  $E_{Lg}$  の極大値をへたのちの極小値を示す  $U_G$  とほぼ一致するから、(1.38)式の成立する範囲は  $U_{GC2}$  以上である。

#### § 1.4 理論式の実験的検証とガス混合特性

##### 1. 実験装置および操作

§ 1.1 の実験装置を使用し、水中のアンモニアもしくは酸素の空気への放散実験を行なった。使用した堰は高さ 3~10 cm の仕切堰でその上部にあらい目のビニル製ネットを取付け泡沫の堰外への流下を防いだ。ガスの分散は No. 10 の多孔板を使用した。泡沫高さ、液ホールドアップの測定はトレーサー定常法による混合特性の実験のさいに用いた測定法を採用した。

アンモニア放散に対しては、市販一級アンモニア水をオ1.7図の定水位槽  $m$  より一定速度で主流水道水に注入し、また使用空気は水の飽和用水の代りに NaOH 水溶液を  $n$  内に循環することにより脱炭酸ガスを行なった。供給液相中のアンモニア濃度は約 0.3 mol % である。

酸素放散実験においては、アンモニア水の代りに定水位槽  $n$  内に純酸素ガスを通気して大気圧下の飽和濃度に近い酸素を溶解した水道水を装置に送入した。

段上の蓄存物質の濃度勾配が定常に達した後出入口および多孔板床面から 1 cm 上方の液採取用コック  $d$  から液試料を採取してた

だちに分析を行ない、段上の液相中の濃度勾配を測定した。アンモニアの定量はHClによる中和滴定により、酸素濃度はポーラログラフ法によった。なお、アンモニア放散実験では、装置に出入する気相中のアンモニア濃度を光干渉計で測定し、物質収支を検査した。

実験温度は、アンモニア放散実験に対しては $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、酸素放散実験では $20 \pm 1^\circ\text{C}$ である。またアンモニア、酸素の水に対する溶解度はそれぞれHougenら<sup>10)</sup>およびI.C.T.によった。

## 2. 物質移動実験結果と考察

図1.18は水中のアンモニアおよび酸素の空気による放散実験において、トレー上の液流れ方向の液相に溶存する物質の濃度勾配を示した例である。図中点綴点は実測値であり、実線は前節の式(1.17)に実測値と最もよく貫ねる $M_{L,g}$ を仮定して計算された計算線である。

理論線と実測値は良好な一致を示す。物質移動の実験において得られた $M_L$ より $E_{Lg}$ を求め、図1.17図に点綴したものが記号○の点である。この点は定常トレーサー法を用いて測定された $E_{Lg}$ の実験誤差範囲内にある。以上より拡散モデルにもとづく理論式の妥当性が証明される。

次に、(1.31)式にもとづいて得られたアンモニア放散実験における気相基準の段効率の計算値 $(E_{MG})_{cal.}$ と実測値 $(E_{MG})_{exp.}$ を図1.3表に示した。実験範囲は $0.426 < \text{入} < 1.39$ ,  $0.662 < E_p < 0.828$ であって段効率に対し液の混合がきわめて大きく影響する範囲であるが計算値と実測値は良好な一致を示す。

アンモニア放散に対しては、気相が液層を通過するさいの気相中のアンモニアの濃度変化は大きく、液相を通過するガスの混合状態が点効率 $E_p$ に大きく影響する。図1.3表の $(K_{Ga})_{MG \rightarrow 0}$ ,  $(K_{Ga})_{MG \rightarrow \infty}$ は液相の濃度勾配の実測により得られた $g$ の値から $E_p$ を算出し、さらにガスが液層を完全混合( $MG \rightarrow 0$ )もしくは

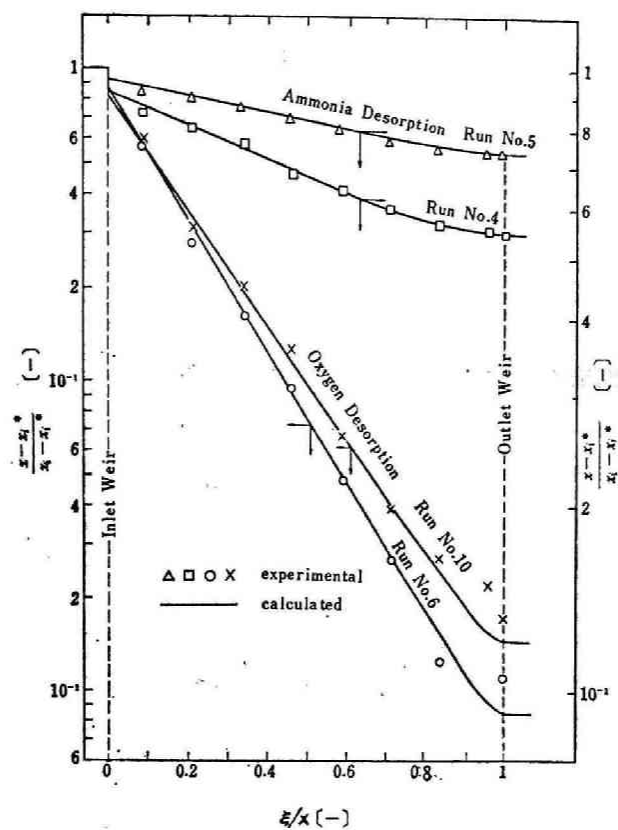


表 1-3 数据 of desorption of ammonia in water by air (No. 10 plate used)

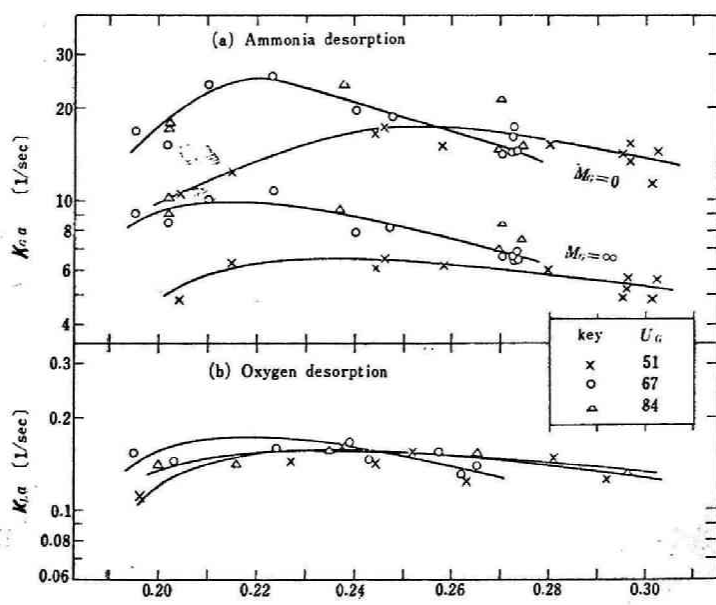
Run	Gas rate $\frac{V_G}{t}$ [cm <sup>3</sup> /sec]	Liquid rate $\frac{V_L}{t}$ [cm <sup>3</sup> /sec]	Weir height $Z_w$ [cm]	Forth height $Z_F$ [cm]	Liquid hold-up $\phi_L$ [—]	$\lambda$ [—]	Back-mixing diffusivity $E_L$ [cm <sup>2</sup> /sec]	point efficiency $E_p$ [—]	Capacity coefficient		Plate efficiency	
									(K <sub>Ga</sub> ) $M_0 \rightarrow 0$ (K <sub>Ga</sub> ) $M_0 \rightarrow \infty$ [1/sec]	[1/sec]	(E <sub>Ma</sub> ) cal. [—]	(E <sub>Ma</sub> ) exp. [—]
1	51.0	0.413	5	10.0	0.215	0.542	6.39	0.712	12.5	6.35	0.851	0.820
2	66.5	0.372	5	9.0	0.223	0.585	10.3	0.773	25.1	10.8	0.935	0.895
3	66.6	0.390	5	10.0	0.210	0.488	15.2	0.780	23.7	10.1	0.901	0.910
4	67.4	0.227	5	8.8	0.201	0.987	7.53	0.662	15.0	8.30	0.832	0.831
5	67.7	0.422	5	11.0	0.195	0.426	12.0	0.733	17.0	9.10	0.845	0.843
6	84.2	0.395	5	11.1	0.202	0.586	12.2	0.695	17.3	9.00	0.820	0.820
7	84.5	0.230	5	8.2	0.202	1.322	11.3	0.633	17.8	10.3	0.848	0.848
8	51.0	0.166	8	12.5	0.258	1.09	16.3	0.778	14.3	6.16	0.952	0.960
9	51.0	0.221	8	13.6	0.246	0.726	17.1	0.823	17.4	6.50	0.966	1.000
10	51.0	0.184	8	15.0	0.204	0.803	16.9	0.758	10.6	4.83	0.900	0.898
11	51.2	0.325	8	14.0	0.280	0.500	20.0	0.808	15.4	6.03	0.916	0.850
12	51.7	0.293	8	14.9	0.244	0.524	14.8	0.826	16.6	6.06	0.973	0.948
13	61.2	0.168	8	11.8	0.247	0.993	14.5	0.769	18.6	8.25	0.912	0.925
14	66.7	0.204	8	13.6	0.240	0.705	16.1	0.800	19.6	7.90	0.908	0.975
15	83.8	0.231	8	16.0	0.238	0.660	36.4	0.820	23.9	8.96	0.910	0.900
16	50.3	0.236	10	15.6	0.296	0.592	19.3	0.828	15.3	5.66	0.938	0.943
17	50.9	0.282	10	16.5	0.296	0.470	19.4	0.815	13.6	5.20	0.915	0.964
18	51.0	0.297	10	15.9	0.301	0.480	20.6	0.783	11.5	4.90	0.875	0.875
19	51.3	0.222	10	15.0	0.302	0.676	20.6	0.808	14.4	5.65	0.924	0.907
20	51.4	0.304	10	17.3	0.295	0.441	21.6	0.810	14.2	4.93	0.906	0.873
21	66.2	0.142	10	14.0	0.272	1.00	14.1	0.748	14.1	6.53	0.840	0.834
22	66.3	0.239	10	16.0	0.273	0.512	20.8	0.809	17.5	6.82	0.880	0.875
23	61.8	0.184	10	15.6	0.273	0.683	18.0	0.770	14.3	6.30	0.846	0.852
24	67.4	0.116	10	13.5	0.272	1.22	16.6	0.740	14.2	6.74	0.840	0.870
25	67.4	0.244	10	16.0	0.272	0.507	20.4	0.792	16.1	6.61	0.846	0.820
26	83.2	0.134	10	13.4	0.274	1.39	17.4	0.707	15.0	7.65	0.846	0.838
27	83.5	0.269	10	16.0	0.270	0.561	20.5	0.806	21.8	8.55	0.897	0.914
28	83.8	0.154	10	14.5	0.269	1.11	20.6	0.739	14.8	7.02	0.850	0.883

表 1.4 表 Data of desorption of oxygen in water by air (No. 10 plate used)

Run	Gas rate $U_g$ [cm/sec]	Liquid rate $U_L$ [cm/sec]	Weir height $Z_w$ [cm]	Froth height $Z_F$ [cm]	Liquid hold-up $\phi_L$ [—]	Back-mixing diffusivity $E_L$ [cm <sup>2</sup> /sec]	Capacity coefficient $K_{La}$ [1/sec]
1	67.4	0.842	3	10.5	0.195	10.0	0.154
2	83.1	0.851	3	9.6	0.200	10.1	0.140
3	50.5	0.506	5	10.7	0.194	7.59	0.111
4	50.5	0.794	5	11.6	0.227	16.7	0.146
5	51.0	0.946	5	12.2	0.252	13.1	0.156
6	51.2	1.11	5	13.4	0.237	9.28	0.161
7	66.8	1.13	5	12.3	0.224	14.0	0.159
8	67.2	0.990	5	12.4	0.239	11.5	0.169
9	67.4	1.17	5	12.5	0.243	11.3	0.146
10	83.4	1.21	5	12.6	0.235	13.5	0.158
11	83.7	0.870	5	11.5	0.296	8.62	0.132
12	83.9	0.777	5	10.5	0.216	17.2	0.143
13	50.3	0.721	5.5	12.0	0.244	12.5	0.142
14	66.7	0.575	6	12.6	0.262	17.5	0.130
15	66.7	0.845	6	11.0	0.203	14.0	0.142
16	67.0	0.980	6	12.3	0.257	11.1	0.155
17	67.4	0.977	6	12.8	0.265	9.31	0.139
18	84.3	0.970	6	13.0	0.265	28.7	0.155
19	49.3	0.965	6.5	12.8	0.281	7.98	0.149
20	50.8	0.813	6.5	14.6	0.292	8.62	0.127
21	51.0	0.810	6.5	14.6	0.263	11.8	0.122



才1.18図 トレー上の濃度勾配



才1.19図 容量係数と $\phi_L$ の関係

押し流れ ( $M_G \rightarrow \infty$ ) で通過すると仮定して求めたガス側基準の容量係数である。これらを  $\phi_L$  に対して点綴したものがオ 1.18 図 (a) である。液流速の  $K_{Ga}$  に及ぼす影響はほとんどみられない。

オ 1.4 表は酸素の放散に対する実験結果である。ほとんど液膜抵抗支配と考えられる酸素の放散においては、 $\lambda \cong 10^4$  となり、前節  $\alpha$  の値はほとんど 1 に近い。したがって  $\phi$  の値に対する  $M_G$  の影響は無視されるから、 $\phi$  より計算された容量係数  $K_{La}$  は段上の流体混合の影響を分離した値と考えてよい。この  $K_{La}$  を  $\phi_L$  に対して点綴した図がオ 1.19 図 (b) である。ここで、液流速の変化範囲は  $0.506 \sim 1.21 \text{ cm/sec}$  であるが、この程度の変化では  $K_{La}$  に対する液流速の影響はほとんど無視できる。

$K_{La}$ ,  $K_{Ga}$  に及ぼす  $\phi_L$  の影響は主として気液間の界面積  $a$  に対するものと考えられる。酸素の放散における  $K_{La}$  の  $\phi_L$  による変化の模様とアンモニア放散における ( $K_{Ga}$ )  $M_G \rightarrow \infty$  の変化の模様とはそれぞれのガス速度に対して比較的よく類似している。したがって、領域 III においては、気相は泡層を押し流れに近い状態で流通しているものと推定される。

### § 1.5 各種混合模型に対する批判

既報の諸家の研究において、種々の巨視的混合模型が採用された。

Oliver<sup>(5)</sup> は装置入口断面における濃度が入口濃度と異なる点に注目し、装置出口から入口への循環流を考えて、この濃度差を説明しようと試みた。このさい流体は装置内を押し流れで流動すると仮定した。オ 1.20 図は循環流模型における混合パラメーター  $F$  と拡散モデルの混合パラメーター  $M_L$  の関係を示したものである。図より明らかなように  $F$  は  $M_L$  によって一義的に表現することが不可能であり、物質移動の速度項の影響を受ける。多孔板トレーの操作範囲には、領域 II にみられる循環流が実在する範囲がある

がこの範囲を除き循環流模型を使用する際には十分速度項の影響を考慮せねばならぬ。

Johnsonの液飛散モデルは、ガス速度のきわめて大きい範囲を除いて、混合機構の面からは実際のトレイ上の液混合の状態と正確に規定するものではない。しかし、液飛散距離がトレイ長さに比べ十分小さい条件ではこのモデルより導びかれる基礎式は形式上拡散モデルによる式と一致し、一次速度過程が進行する系においては拡散モデルと何ら変る所がない。

オ1.21図は槽列モデルにおける槽数 $n$ と $M_L$ の関係を示したもので、Kramers<sup>(1)</sup>の非定常応答から導出された次式の関係は、一次速度過程の進行している装置において比較的低ペクレ数まで拡張適用できる。

$$n = M_L + 1 \quad (1.39)$$

槽列模型を適用して求めたO'Connell<sup>(2)</sup>らの関係式に $n = M_L + 1$ を代入して得られる式

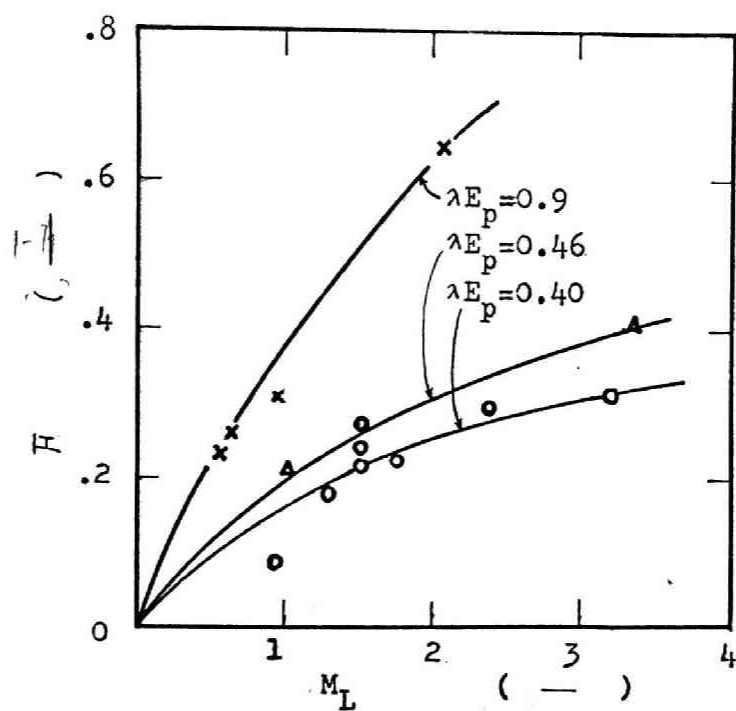
$$E_{MG} = \frac{1}{\lambda} \left[ \left( 1 + \frac{\lambda E_p}{M_L + 1} \right)^{M_L + 1} - 1 \right] \quad (1.40)$$

は式の簡便な点から考えて十分有用であろう。

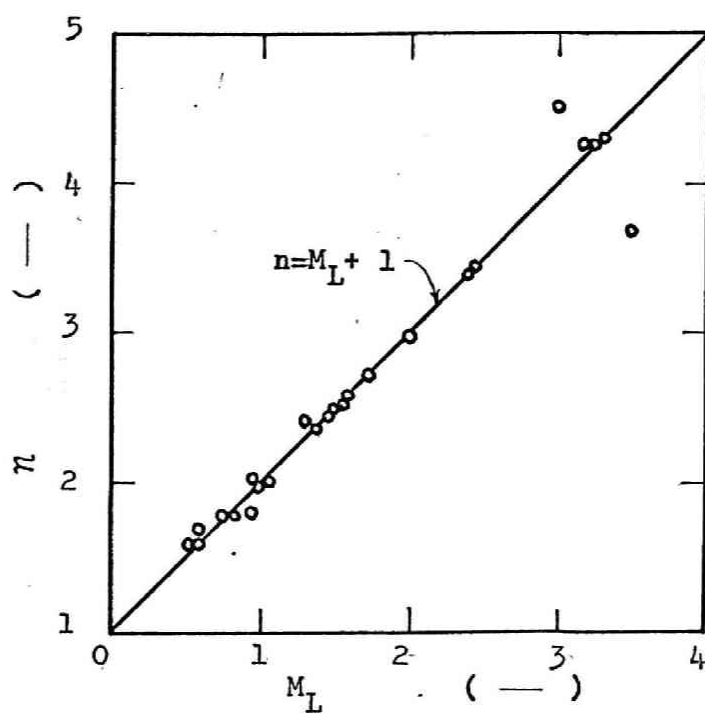
## 結 言

十字流接触装置において一次速度過程の進行する系に対する理論的実験的研究を行なった。

十字流接触装置において装置効率の基準となるマーフリー効率および点効率に及ぼす巨視的混合の影響を明らかにし、気液の混合と装置効率との相関式を得た。更に、上記理論式の検証を多孔板段を用いて行ない良好な結果を得た。また多孔板段上の液の混合機構を詳細に検討し、段上の液の流動機構と混合特性の間の相関関係を得た。特に通常の操作範囲における液混合特性の相関式



※1.20図 循環流モデルと拡散モデルの比較



※1.21図 槽列モデルと拡散モデルの比較

は諸家の実測値をよく満足し、従来用いられてきた Foss 一派の相関式および Delaware 大学の線型結合型相関式より誤差は小さい。

### 本章で用いた記号

$a$ ;	泡層単位容積当りの接触界面積	$[cm^2/cm^3]$
$C$ ;	トレーサー濃度	$[g\text{-moles}/cm^3]$
$C_G$ ;	気相中の揮発成分濃度	$[g\text{-moles}/cm^3]$
$C_G^*$ ;	$C_L$ に平衡な気相中の揮発性成分濃度	$[g\text{-moles}/cm^3]$
$C_L$ ;	液相中の揮発性成分濃度	$[g\text{-moles}/cm^3]$
$C_L^*$ ;	$C_G$ に平衡な液相中の揮発性成分濃度	$[g\text{-moles}/cm^3]$
$d_p$ ;	多孔板孔径	$[cm]$
$E_c$ ;	清澄液層中の混合拡散係数	$[cm^2/sec]$
$E_F$ ;	起沫層中の混合拡散係数	$[cm^2/sec]$
$E_{G\xi}, E_{G\zeta}$ ;	泡層中の $\xi, \zeta$ 方向のガス側混合拡散係数	$[cm^2/sec]$
$E_{L\xi}, E_{L\zeta}$ ;	泡層中の $\xi, \zeta$ 方向の液側混合拡散係数	$[cm^2/sec]$
$EM_G$ ;	気相基準マーフリー段効率	$[-]$
$EM_L$ ;	液相基準マーフリー段効率	$[-]$
$E_p$ ;	点効率	$[-]$
$F_G, F_L$ ;	気、液の容積流量	$[cm^3/sec]$
$G$ ;	ガスのモル供給速度	$[g\text{moles}/sec]$
$K_G$ ;	気相基準総括物質移動係数	$[cm/sec]$
$K_L$ ;	液相基準総括物質移動係数	$[cm/sec]$
$L$ ;	液モル供給速度	$[g\text{-moles}/sec]$
$M_G = ZU_G / \sum E_{G\xi} \phi_G$ ;	ガス混合パラメーター	$[-]$
$M_L = XU_L / \sum E_{L\xi} \phi_L$ ;	液混合パラメーター	$[-]$
$m$ ;	モル濃度基準分配係数	$[-]$
$m'$ ;	モル分率基準分配係数	$[-]$
$N_G = K_G a Z / U_G$ ;	気相基準物質移動単位数	$[-]$
$N_L = K_L a Z / U_G$ ;	液相基準物質移動単位数	$[-]$
$p = [1 + (2N_G / M_G)]^{1/2}$		$[-]$

$g = [1 + (ZN_L \alpha / ML)]^{1/2} = [1 + (2N_G \alpha \lambda / ML)]^{1/2}$	[ — ]
$U_G$ ; トレ有効面積基準のガス線速度	[ cm/sec ]
$U_{G1}$ ; 領域Ⅰ, Ⅱ の境界ガス線速度	[ cm/sec ]
$U_{G2}$ ; 領域Ⅱ, Ⅲ の境界ガス線速度	[ cm/sec ]
$U_{Gd}$ ; 多孔板孔面積基準のガス線速度	[ cm/sec ]
$U_L$ ; 泡層面積基準の液線速度	[ cm/sec ]
$X$ ; 液有効流路長	[ cm ]
$x$ ; 液相中の揮発性成分濃度	[ gmoles/gmoles ]
$x^*$ ; $y$ に平衡な液相中の揮発性成分濃度	[ gmoles/gmoles ]
$Y$ ; トレー巾	[ cm ]
$y$ ; 気相中の揮発性成分濃度	[ gmoles/gmoles ]
$y^*$ ; $x$ に平衡な気相中の揮発性成分濃度	[ gmoles/gmoles ]
$Z$ ; 泡層高さ	[ cm ]
$Z_c$ ; 澄清液層高さ	[ cm ]
$Z_w$ ; 堰高さ	[ cm ]
$Z_L$ ; 液高さ	[ cm ]
$\Delta Z$ ; トレー 1 m 当りの泡層傾斜	[ cm ]
$\alpha = E_p / N_G$	[ — ]
$z$ ; 多孔板床面からの距離	[ cm ]
$z$ ; 液入口からの液流方向への距離	[ cm ]
$\lambda = m F_G / F_L = m' G / L$	[ — ]
$\phi_G = 1 - Z_L / Z$ ; ガスホールドアップ	[ — ]
$\phi_L = 1 - \phi_G$ ; 液ホールドアップ	[ — ]
下添, $i$ ; 入口	



オ / 章で引用した文献

- 1) Barker, P.E., et. al.; Chem. Eng. Sci. 17, 541 (1962)
- 2) Danckwerts, P.V.; Chem. Eng. Sci. 2, 1 (1953)
- 3) Distillation Subcommittee of the Research Committee of A.I.Ch.E.; "Bubble Tray Design Manual" p.47 (1960)
- 4) Foss, A.S., et. al.; A.I.Ch.E. Journal, 4, 231 (1958)
- 5) Gautreaux, M.F., O'Connell, H.E.; Chem. Eng. Prog. 51, 232 (1955)
- 6) Gilbert, T.J.; Chem. Eng. Sci. 10, 243, (1959)
- 7) Johnson, A.I., et. al.; Canadian Journal of Chem. Eng., 36, 161 (1958).
- 8) Kamei, S., Takamatzu, T.; Chem. Eng. (Japan), 16, 178, (1952)
- 9) Kivshbaum, E.; Distillier-und Rektifizier-technik, (1940)
- 10) Kowalke, O.L., Hengen, O.A.; Bull. Univ. Wisc. Eng. Expt. sta., 68 (June 1925)
- 11) Kramers, H. et. al.; Chem. Eng. Sci., 2, 173, (1953)
- 12) Lewis, W.K.; I.E.C., 28, 399 (1936)
- 13) MacMullin, R.B. et. al.; Trans. A.I.Ch.E., 31, 409, (1935)
- 14) McAlister, R.A., et. al.; A.I.Ch.E. Journal, 4, 282 (1958)
- 15) Oliver, E.D., et. al.; A.I.Ch.E. Journal, 2, 18 (1956)
- 16) Wargel, L.; Ph.D. thesis, Univ of Michigan, Ann Arbor (1955)
- 17) Yokota, N.; Chem. Eng. (Japan), 23, 438 (1959)

オ / 章の内容は下記に発表した。

- 〃〃 "Effect of Liquid and Gas-Mixing on the Rate of Mass Transfer between Two phases in crosscurrent Flow" 京都大学工学部紀要 22, 326, (1960)
- 〃〃〃 多孔板上の流体混合について "化学工学 26, 856, (1962)

## 第2章 連続重合反応装置内の 巨視的混合

### 2.1 重合反応機作と巨視的混合の関係

#### § 2.1.1 緒言

前章においては、一次速度過程が装置内の流体混合に重疊する系に対して、流体混合の影響を論じた。

本章では複雑な速度過程の例として重合反応をとり上げ、これが流系装置内の巨視的混合に重疊する場合、巨視的混合が装置の容積効率や反応生成物の性状分布にいかに関与するか解析した。

高分子生成反応操作は、高粘度反応液から未反応単量体回収の困難な点、生成重合体の性状を反応終了後改善することの困難な点で他の反応操作と大きく異なる性質をもつ。したがって高分子生成反応を流系操作するにあたって、より高い反応収率を与える反応器を選定し、同時により良好な性状をもつ重合物を得ることのできる反応器を用いなければならない。

筆者は以上の点に注目し、装置効率と生成重合体の性状（重合度分布や平均重合度）に対する流系装置内の巨視的混合の影響を明らかにし重合反応の反応機作と巨視的混合の相互関係について解析した。

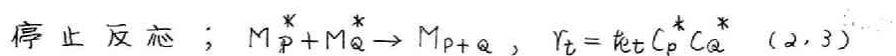
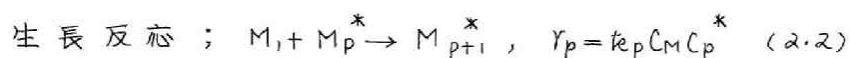
#### § 2.1.2 連鎖寿命と巨視的混合

##### 1. 重合反応機構ならびに仮定

連続反応装置において、均相下で連鎖重合反応が定常的に進行する場合を考え以下の仮定をおく。

i) 連鎖開始反応が光重合にみられるように単量体濃度に関して零次のラジカル反応系を考え、その素反応および反応速度を

(2.1) ~ (2.3) 式の形式で代表する。



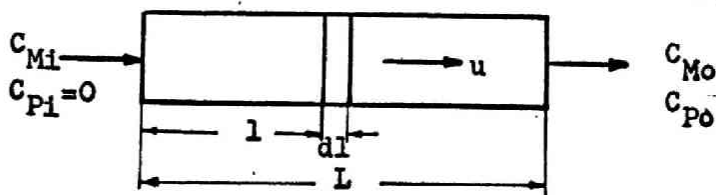
ここに,  $r_i$ ,  $r_p$  および  $r_t$  はそれぞれ連鎖開始, 生長および停止の反応速度である。また,  $k_p$ ,  $k_t$  および  $C_M$ ,  $C_p^*$  はそれぞれ生長反応速度定数, 停止反応速度定数および単量体, 活性P量体の濃度を示す。

ii) 反応進行に伴う反応液の容積変化はなく, 反応液温度は装置内を通じて均一に保たれる。

iii) 生長反応速度定数  $k_p$  および  $k_t$  は連鎖長には無関係に一定であり, また反応経温とともに反応機構, 反応速度定数は変化しない。

## 2. 連鎖てい伝体の平均寿命が平均滞留時間 $\theta$ に比し十分小さい場合における巨視的混合

又2.1図に示す連続重合反応装置内で (2.1) ~ (2.3) 式で代表される反応が進行していると考ええる。装置内の流体混合は一次元流動下の拡散模型で代表する。このさい軸方向混合拡散係数は装置内を通じて一定とする。また, 装置内の微視的混合はきりめ



又2.1図 連続重合反応装置

て大きいものとする。

活性重合体の連鎖寿命が平均滞留時間に比べ十分小さいという条件の下では、いわゆる定常状態法が適用され、活性体の生成速度と消失速度は等しいから、装置内の任意の相所における活性単量体および活性P量体の濃度はそれぞれ(2.4)式および(2.5)式で与えられる。

$$R_i = k_{pM} C_i^* + k_{tC} C_i^* \sum_{p=1}^{\infty} C_p^* \quad (2.4)$$

$$k_{pM} C_{p-1}^* = k_{pM} C_p^* + k_{tC} C_p^* \sum_{p=1}^{\infty} C_p^*, \quad (p \geq 2) \quad (2.5)$$

(2.4)式および(2.5)式のpに2, 3, ………とにおいて得られる式群の両辺を加え合わせると、

$$\sum_{p=1}^{\infty} C_p^* = (R_i / k_{tC})^{1/2} \quad (2.6)$$

(2.4), (2.6)の両式から活性単量体濃度は(2.7)式で与えられる。

$$C_i^* = \frac{R_i}{k_{pM} + k_{tC} (R_i / k_{tC})^{1/2}} \quad (2.7)$$

(2.5), (2.7)式の差分方程式を解くと

$$C_p^* = \frac{R_i}{k_{pM}} \left[ \frac{k_{pM}}{k_{pM} + k_{tC} (R_i / k_{tC})^{1/2}} \right]^p \quad (2.8)$$

次に、図2.1図において装置入口から距離 $l$ にある断面と $(l+dl)$ の断面によってかこまれる微小容積について単量体の物質収支をとると

$$E \frac{d^2 C_M}{dl^2} - u \frac{d C_M}{dl} - (R_i + k_{pM} \sum_{p=1}^{\infty} C_p^*) = 0 \quad (2.9)$$

ここに、 $E$ は軸方向混合拡散係数、 $u$ は装置内における反応液の平均流速である。

通常、生成高分子の平均重合度は大きいから  $k_{pM} \sum C_p^* \gg R_i$  が

成立し、(2.6)式の関係を用いると(2.9)式は次式のように変形される。

$$\frac{d^2 C_M}{dx^2} - 2M \frac{dC_M}{dx} - 2M\theta k_p (R_i/k_t)^{1/2} C_M = 0 \quad (2.10)$$

$$M = uL/2E, \quad x = l/L, \quad \theta = L/u$$

$L$ は装置長さ、 $\theta$ は平均滞留時間である。

これを Danckwerts の境界条件<sup>4)</sup>

$$\left. \frac{dC_M}{dx} \right|_{x \rightarrow 0^+} = 2M(C_{Mx \rightarrow 0^+} - C_{Mi}), \quad \left. \frac{dC_M}{dx} \right|_{x \rightarrow 1^-} = 0$$

で解くと、装置内の任意の位置における単量体濃度は次式で計算される。<sup>4)</sup>

$$\frac{C_M}{C_{Mi}} = 2 \times \frac{(1+g)e^{M(1+g)}e^{M(1-g)x} - (1-g)e^{M(1-g)}e^{M(1+g)x}}{(1+g)^2e^{M(1+g)} - (1-g)^2e^{M(1-g)}} \quad (2.11)$$

$$g = [1 + \{2k_p(R_i/k_t)^{1/2}\theta/M\}]^{1/2}$$

$M$ が比較的大きい場合は、上式の分母、分子の $x$ の項はそれぞれ $x=1$ の項に比べ無視小となり

$$\frac{C_M}{C_{Mi}} = \frac{2e^{M(1-g)x}}{1+g} \quad (2.12)$$

不活性P量体についても同様に微小容積内の物質収支をとると

$$\frac{d^2 C_P}{dx^2} - 2M \frac{dC_P}{dx} + M\theta k_t \sum_{R=1}^{P-1} C_{P-R}^* C_R^* = 0 \quad (2.13)$$

これを境界条件

$$\left. \frac{dC_P}{dx} \right|_{x \rightarrow 0^+} = 2M(C_{Px \rightarrow 0^+} - C_{Pi}) = 2M C_{Px \rightarrow 0^+}$$

$$\left. \frac{dC_P}{dx} \right|_{x \rightarrow 1^-} = 0$$

で解くと、装置内の不活性P量体濃度  $C_p$  は

$$C_p = e^{2Mx} \left[ \int_0^1 \frac{g}{2Me^{2M\xi}} d\xi \right] - e^{2Mx} \left[ \int_0^x \frac{g}{2Me^{2M\xi}} d\xi \right] + \int_0^x \frac{g}{2M} d\xi \quad (2.14)$$

ここに

$$g = k_t \theta M \left( \frac{R_i}{k_p C_M} \right)^2 (P-1) \left[ 1 + \frac{k_t}{k_p C_M} \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \right]^{-P} \quad (2.15)$$

したがって、装置出口の不活性P量体濃度すなわち流出液中の不活性P量体濃度  $C_{p0}$  は(2.16)式で与えられる。

$$C_{p0} = \int_0^1 \frac{g}{2M} d\xi = \frac{\theta R_i}{2M(P-1)} \left\{ \left\{ \frac{\alpha^{-(P-2)}}{P-2} - \frac{\alpha'^{-(P-2)}}{P-2} \right\} - \left\{ \frac{\alpha^{-(P-1)}}{P-1} - \frac{\alpha'^{-(P-1)}}{P-1} \right\} \right\}, P \geq 3 \quad (2.16)$$

ここに、 $\alpha = 1 + (R_i k_t)^{1/2} e^{M(1-\xi)2} / k_p C_M$ ,  $\alpha' = 1 + (R_i k_t)^{1/2} e^{M(1-\xi)(1-x)} / k_p C_M$   
(2.16)式はMが比較的大きく、装置内の混合がはげしくないときに成立する。

装置内の混合が十分はげしく完全混合とみなせる場合は、槽全体についての収支をとることにより、単量体濃度は次式で計算される。

$$\frac{C_{M0}}{C_{Mi}} = \frac{1}{1 + k_p \theta (R_i / k_t)^{1/2}}, M=0 \quad (2.17)$$

不活性P量体濃度は槽内で不活性P量体の物質収支をとることにより求められる。

$$C_{p0} = \frac{k_t \theta}{2} \left( \frac{R_i}{k_p C_M} \right)^2 (P-1) \cdot \alpha'^{-P}, (P \geq 2), M=0 \quad (2.18)$$

ここに,  $\alpha'' = 1 + (R_i k_x)^{1/2} / k_p C_M$ .

生成重合体の質量基準重合度分布  $w(p)$  および平均重合度  $\bar{P}_w$  はそれぞれ (2.19), (2.20) 式で定義されている。

$$w(p) = \frac{P(C_{p0} + C_{p0}^*)}{\sum_{p=2}^{\infty} P(C_{p0} + C_{p0}^*)} \quad (2.19)$$

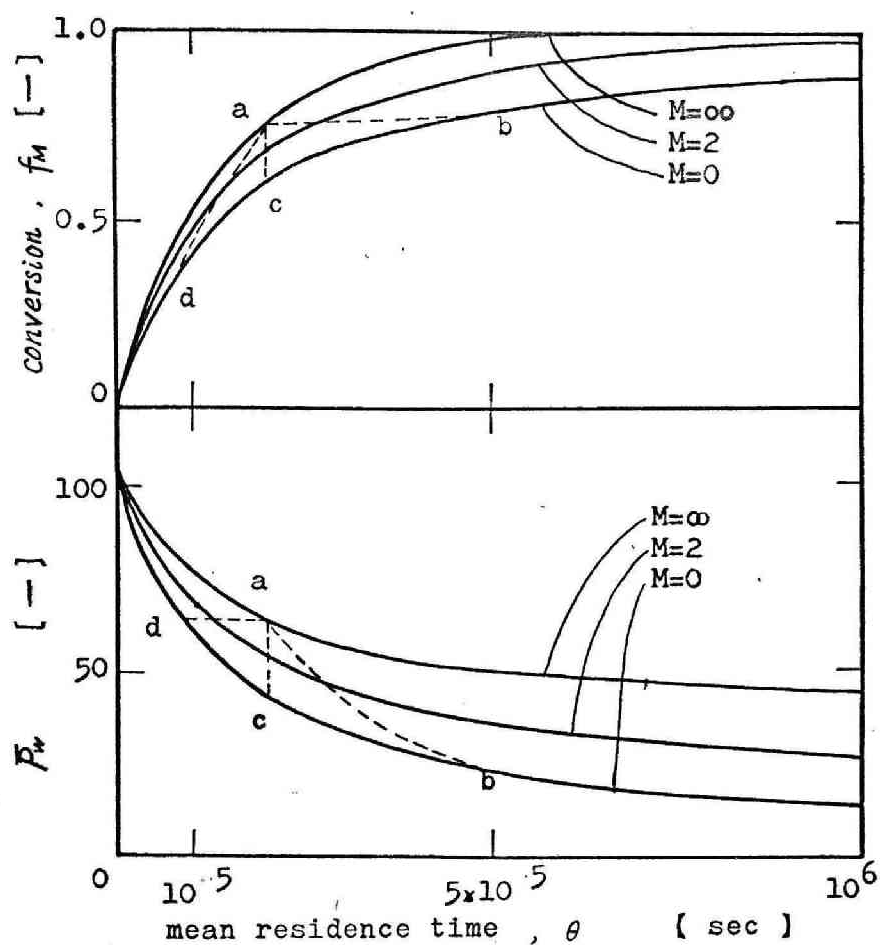
$$\bar{P}_w = \frac{\sum P^2(C_{p0} + C_{p0}^*)}{\sum P(C_{p0} + C_{p0}^*)} \quad (2.20)$$

活性 P 量体濃度は, 連鎖寿命が平均滞留時間に比べ十分小さいという条件下では, 不活性重合体の濃度に比べ無視できるから, 装置から排出される P 量体濃度は事実上 (2.16) 式もしくは (2.18) 式で与えられる。したがって, 重合度分布および平均重合度は (2.16), (2.18) 式を (2.19), (2.20) 式に代入して求められる。

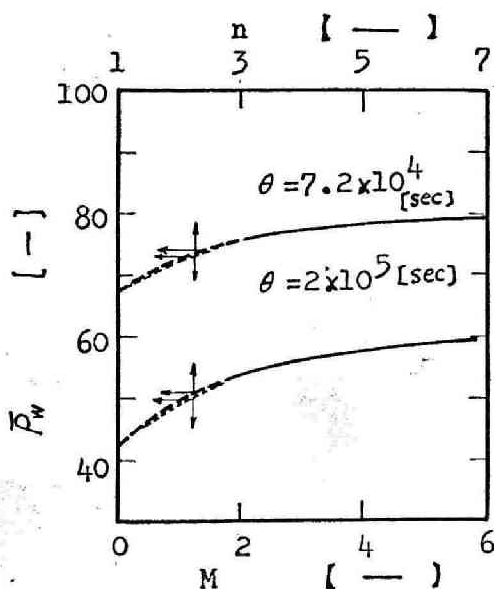
オス・ス図は図中の条件で, (2.11), (2.16) および (2.18) 式に基づいて計算された重合収率および平均重合度を平均滞留時間に対して点綴した例である。図中の条件の下では, 連鎖寿命が平均滞留時間に比べ十分小さく, 単量体消失速度は一次の速度過程で近似される。したがって, 重合収率は装置内の混合のはげしい程小さい。オス・ス図はオス・ス図と同一の条件で  $\theta = 2 \times 10^5 (\text{sec})$ , および  $7.2 \times 10^4 (\text{sec})$  における  $\bar{P}_w$  の M による変化を示したもので, 生成重合体の平均重合度は混合のはげしい程小さい。オス・ス図はオス・ス図の条件下で,  $\theta$  が一定となる操作, オス・ス図 (a-c), 重合収率が一定となる操作 (a-b) および  $\bar{P}_w$  が一定となる操作 (a-d) によって生成する重合体の重合度分布を (2.16), (2.19) 式によって計算した結果である。生成重合体の重合度分布は装置内の流体混合のはげしい程高い極大値とせまいひろがりを持ち, 均質な重合体を得られる。

次に, オス・ス図に示す 9 ケの等容積直列完全混合反応器内で重合反応が進行する場合を考える。仮定 i) ~ iii) を用いるとオス・ス

conditions of  
caluculation  
 $R_i = 10^{-6} \text{ [g-mole/l. sec]}$   
 $k_p = 55 \text{ [l / g-mole sec]}$   
 $k_t = 5 \cdot 10^7 \text{ [l g-mole sec]}$   
 $C_{Mi} = 4.34 \text{ [g-moles/l]}$

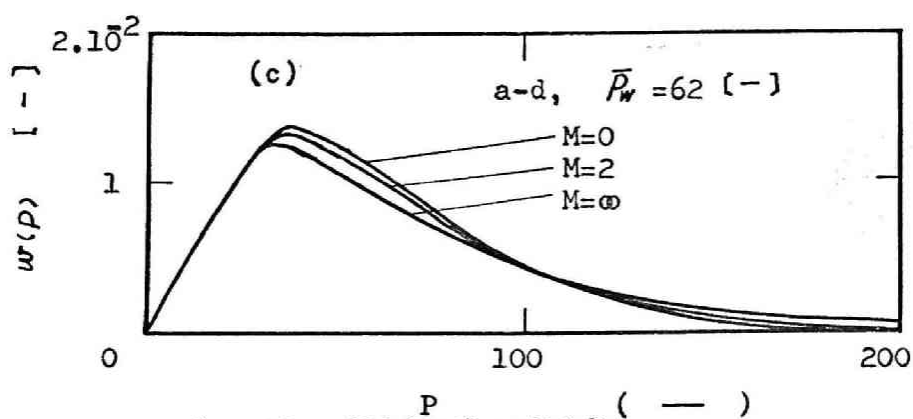
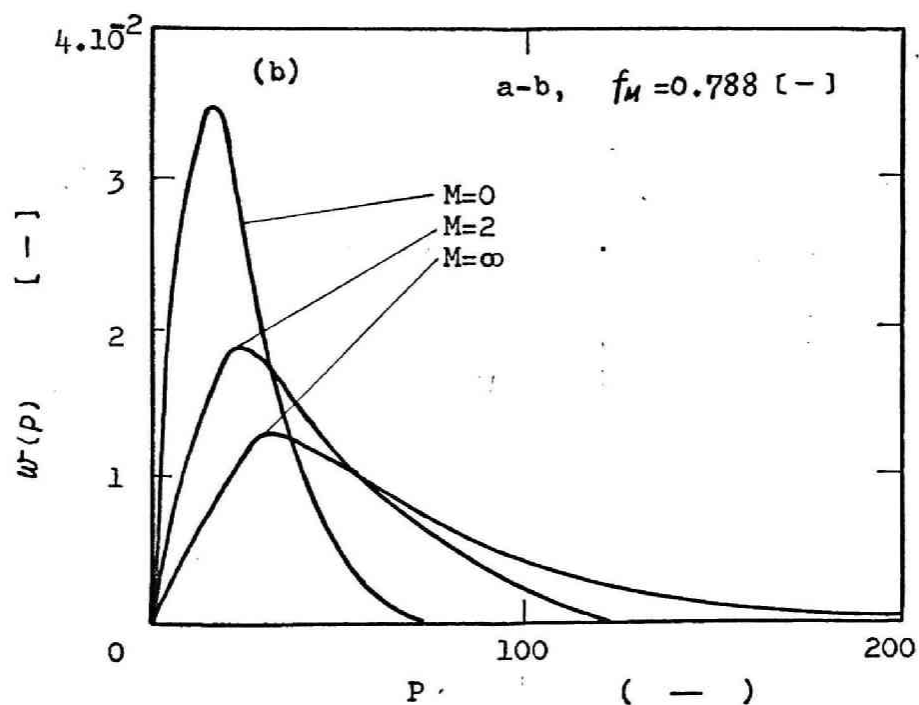
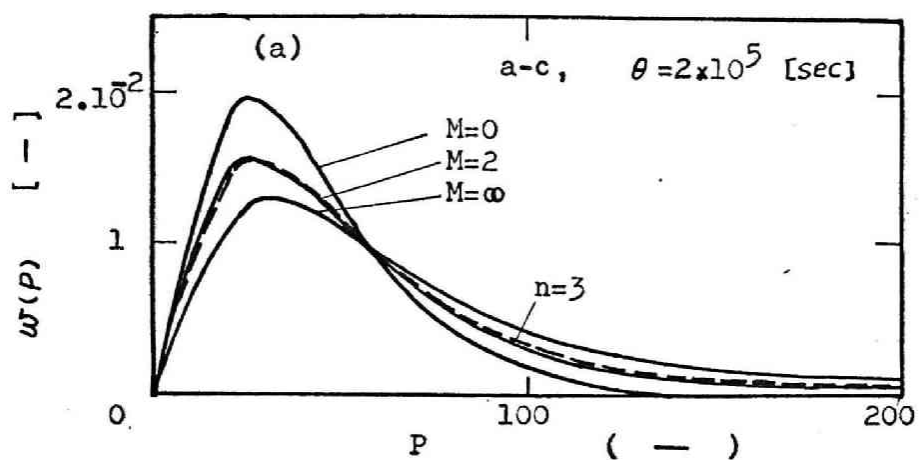


※2.2図 活性体に定常状態が成立する場合の重合収率, 平均重合度



※2.3図 平均重合度と混合度





※2.4図 重合度分布と混合度

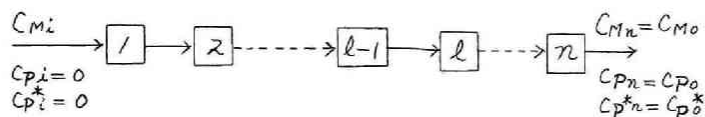


図 2.5 槽列反応器

における単量体濃度は(2.21)式で与えられる。

$$\frac{C_{M,l}}{C_{M,i}} = \left[ \frac{1}{1 + k_p(\theta/n)(R_i/k_t)^{1/2}} \right]^l \quad (2.21)$$

第  $l$  槽について不活性 P 量体の物質収支をとると

$$C_{Pl} = C_{Pl-1} + \frac{k_t \theta}{2n} \left( \frac{R_i}{k_p C_{M,l}} \right)^2 (P-1) \times \alpha_l^{P-1} \quad (2.22)$$

$$\alpha_l = 1 + (k_t R_i)^{1/2} / k_p C_{M,l}$$

上式において下添  $l$  は第  $l$  槽を意味し、 $\theta/n$  は 1 槽当りの平均停留時間を示す。(2.22) 式の差分方程式をとくと、装置から流出する不活性 P 量体の濃度は

$$C_{Po} = C_{P,n} = \frac{k_t \theta}{2n} (P-1) \sum_{l=1}^n \left\{ \left( \frac{R_i}{k_p C_{M,l}} \right)^2 \times \alpha_l^{P-1} \right\} \quad (2.23)$$

(2.23) 式によって計算された重合度分布および平均重合度を図 2.3 図および図 2.4 図(a) の破線で示す。図 2.3 図の点線は実線と同じく拡散模型を適用して計算された  $\bar{P}_w$  であるが、混合がはげしい範囲にあるにもかかわらず混合がはげしくない系に対して成立する(2.12)式を適用して  $\bar{P}_w$  を計算したため点線とした。槽数が増える附近でわずかの差はあるが、一般の反応系の反応率と同じく生成重合体の重合度分布、平均重合度に対しても Kramers<sup>6)</sup> の関係が成立する。

$$n = M + 1 \quad (2.24)$$

### 3. 連鎖寿命が平均滞留時間に比し小さくない場合

流系反応器内における流体の巨視的混合を表わす模型は種々あるが、拡散模型が最も一般的であろう。しかし、連鎖寿命が平均滞留時間に比して小さくない場合、定常状態法を適用することができないから、厳密には活性体に対する無限回の逐次微分方程式を解かなければならぬ。そこで便宜上装置内の軸方向混合をオ2.5図に示す槽列模型で代表することにする。

(2.1) ~ (2.3) 式の反応速度を考慮して、反応系の密度変化を無視してオ $l$ 槽のまわりの物質収支をとると、単量体、活性単量体および活性 $P$ 量体の濃度はそれぞれ(2.25), (2.26) および(2.27)式で規制される。

$$C_{M,l} - C_{M,l-1} = - \left[ R_i + k_p C_{M,l} \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^* \right] \frac{\theta}{n} \quad (2.25)$$

$$C_{1,l}^* - C_{1,l-1}^* = \left[ R_i - k_p C_{M,l} C_{1,l}^* - k_t C_{1,l}^* \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^* \right] \frac{\theta}{n} \quad (2.26)$$

$$C_{p,l}^* - C_{p,l-1}^* = \left[ k_p C_{M,l} C_{p-1,l}^* - k_p C_{M,l} C_{p,l}^* - k_t C_{p,l}^* \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^* \right] \frac{\theta}{n} \quad (2.27)$$

( $P \geq 2$ )

(2.26) 式および(2.27) 式の $P$ に2, 3, ..... とおいてえられる式群の両辺を加え合わせると、オ $l$ 槽における全活性量合体濃度は次式で与えられる。

$$\sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^* = \frac{1}{2k_t\theta/n} \left[ -1 + \left\{ 1 + 4k_t \frac{\theta}{n} \sum_{p=1}^{\infty} (C_{p,l-1}^* + \frac{R_i\theta}{n}) \right\}^{1/2} \right] \quad (2.28)$$

また、(2.25), (2.26) 両式から、オ $l$ 槽における活性 $P$ 量体濃度は次式で計算される。

$$C_{p,l}^* = \sum_{j=1}^P \left[ \left( \frac{1}{k_p \frac{\theta}{n} C_{M,l}} \right) \alpha_l^{-j} C_{p-j+1,l-1}^* \right] + \frac{R_i}{k_p C_{M,l}} \alpha_l^{-P} \quad (2.29)$$

ここに,  $\alpha_l = 1 + (1/k_p \theta C_{Me}) + (k_t \sum C_{p,l}^* / k_p C_{M,l})$ .

次に不活性P量体は(2.3)式から

$$C_{p,l} = \sum_{l=1}^l \left[ \left( \frac{k_t \theta}{2n} \right) \sum_{j=1}^{p-1} C_{j,l}^* C_{p-j,l}^* \right] \quad (2.30)$$

単量体未反応率は(2.25)式から次式で計算される。

$$C_{M,l} = \frac{C_{M,l-1} - R_i \theta / n}{1 + k_p (\theta / n) \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^*} \quad (2.31)$$

上述した式から  $C_{p,l}^*$  の一般解をうることは容易でない。したがって,  $l=0$ ,  $C_{p,l}^* = C_{p,i}^* = 0$ ,  $C_{M,l} = C_{M,i}$ ,  $C_{p,l} = C_{p,i} = 0$  の初期条件で逐次解を求める。

$n=1$

$$\left. \begin{aligned} C_{p,0}^* &= (R_i / k_p C_{M,0}) \alpha_{1,1}^{-p} \\ C_{p,0} &= (k_t \theta / 2) (p-1) (R_i / k_p C_{M,0})^2 \alpha_{1,1}^{-p} \\ \alpha_{1,1} &= 1 + (1/k_p \theta C_{M,0}) + (k_t \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,0}^* / k_p C_{M,0}) \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

$n=2$

$$\left. \begin{aligned} C_{p,0}^* &= \frac{(R_i \theta / 2)}{(k_p \theta C_{M,1/2}) (k_p \theta C_{M,2/2})} \frac{1}{\alpha_{1,2} - \alpha_{2,2}} (\alpha_{2,2}^{-p} - \alpha_{1,2}^{-p}) + \frac{R_i}{k_p C_{M,2}} \alpha_{2,2}^{-p} \\ C_{p,0} &= \left( \frac{k_t \theta}{4} \right) (p-1) \left( \frac{R_i}{k_p C_{M,1}} \right)^2 \alpha_{1,2}^{-p} + \left( \frac{k_t \theta}{4} \right) \left( \frac{R_i}{k_p C_{M,2}} \right)^2 \\ &\quad \times \left[ \beta_1^2 (p-1) \alpha_{2,2}^{-p} + \beta_2^2 (p-1) \alpha_{1,2}^{-p} - 2\beta_1 \beta_2 (\alpha_{1,2} - \alpha_{2,2}) (\alpha_{2,2}^{-p} - \alpha_{1,2}^{-p}) \right] \\ \alpha_{1,2} &= 1 + (2/k_p \theta C_{M,1}) + (k_t \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,1}^* / k_p C_{M,1}) \\ \alpha_{2,2} &= 1 + (2/k_p \theta C_{M,2}) + (k_t \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,2}^* / k_p C_{M,2}) \\ \beta_1 &= 1 + \beta_2 \\ \beta_2 &= (\alpha_{1,2} - \alpha_{2,2}) (2/k_p \theta C_{M,1}) \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

$$n = 3$$

$$C_{p0}^* = \frac{(R_i \theta / 3)}{(k_p \theta C_{M1/3})(k_p \theta C_{M2/3})(k_p \theta C_{M3/3})} \left[ \frac{\alpha_{33}(\alpha_{13}^{-P} - \alpha_{23}^{-P}) + \alpha_{13}(\alpha_{23}^{-P} - \alpha_{33}^{-P}) + \alpha_{23}(\alpha_{33}^{-P} - \alpha_{13}^{-P})}{(\alpha_{13} - \alpha_{33})(\alpha_{23} - \alpha_{33})(\alpha_{33} - \alpha_{13})} \right]$$

$$+ \frac{(R_i \theta / 3)}{(k_p \theta C_{M2/3})(k_p \theta C_{M3/3})} \frac{\alpha_{23}^{-P} - \alpha_{33}^{-P}}{\alpha_{33} - \alpha_{23}} + \frac{R_i}{k_p C_{M3}} \alpha_{33}^{-P}$$

$$C_{p0} = \frac{k_t \theta}{6} \left[ (P-1) \xi_1^2 \alpha_{13}^{-P} + (P-1) \xi_2^2 \alpha_{23}^P + (P-1) \xi_3^2 \alpha_{33}^P \right.$$

$$+ 2 \xi_1 \xi_2 \frac{\alpha_{13}^{-(P-1)} - \alpha_{23}^{-(P-1)}}{\alpha_{23} - \alpha_{13}} + 2 \xi_2 \xi_3 \frac{\alpha_{23}^{P-1} - \alpha_{33}^{P-1}}{\alpha_{33} - \alpha_{23}}$$

$$\left. + 2 \xi_1 \xi_3 \frac{\alpha_{13}^{-(P-1)} - \alpha_{33}^{-(P-1)}}{\alpha_{33} - \alpha_{13}} \right]$$

$$+ \frac{k_t \theta}{6} \left( \frac{R_i}{k_p C_{M2}} \right)^2 \left[ A^2 (P-1) \alpha_{23}^{-P} + B^2 (P-1) \alpha_{13}^{-P} - 2AB \frac{\alpha_{23}^{-P} - \alpha_{13}^{-P}}{\alpha_{13} - \alpha_{23}} \right]$$

$$+ \frac{k_t \theta}{6} (P-1) \left( \frac{R_i}{k_p C_{M3}} \right)^2 \alpha_{13}^{-P}$$

$$\alpha_{13} = 1 + (3/k_p \theta C_{M1}) + (k_t \Sigma C_{p1}^* / k_p C_{M1})$$

$$\alpha_{23} = 1 + (3/k_p \theta C_{M2}) + (k_t \Sigma C_{p2}^* / k_p C_{M2})$$

$$\alpha_{33} = 1 + (3/k_p \theta C_{M3}) + (k_t \Sigma C_{p3}^* / k_p C_{M3})$$

$$\xi_1 = - \frac{1}{(\alpha_{13} - \alpha_{23})(\alpha_{33} - \alpha_{13})} \frac{(R_i \theta / 3)}{(k_p \theta C_{M1/3})(k_p \theta C_{M2/3})(k_p \theta C_{M3/3})} \quad (2.34)$$

$$\xi_2 = \xi_1 + \frac{1}{\alpha_{33} - \alpha_{23}} \frac{(R_i \theta / 3)}{(k_p \theta C_{M2/3})(k_p \theta C_{M3/3})}$$

$$\xi_3 = \xi_2 + \frac{(R_i \theta / 3)}{(k_p \theta C_{M3/3})}$$

$$A = 1 + \frac{1}{(\alpha_{23} - \alpha_{13})(k_p \theta C_{M1/3})}$$

$$B = \frac{1}{(\alpha_{23} - \alpha_{13})(k_p \theta C_{M1/3})}$$

$n=4$  以下同様に行なえば計算可能であるが非常に複雑となるので省略する

さて、 $k_t \rightarrow 0$  の極限值すなわち停止反応をともしない反応に対しては、単量体および活性重合体にのみ注目すればよい。

全活性体濃度は (2.28) 式の  $k_t \rightarrow 0$  の極限をとると

$$\lim_{k_t \rightarrow 0} \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l}^* = \sum_{p=1}^{\infty} C_{p,l-1}^* + R_i \theta / n = \frac{R_i \theta l}{n} \quad (2.35)$$

同様に

$$\lim_{k_t \rightarrow 0} C_{p,l}^* = \frac{1}{(k_p \theta C_{M,l} / n)} \sum_{j=1}^p C_{p-j+1,l-1}^* \alpha_l^{-j} + \frac{R_i}{k_p C_{M,l}} \alpha_l^{-p} \quad (2.36)$$

$$\alpha_l = 1 + (n / k_p \theta C_{M,l})$$

また、単量体濃度に対しては、(2.31) 式に (2.35) 式を代入すれば

$$\begin{aligned} \lim_{k_t \rightarrow 0} C_{M,l} &= \frac{C_{M,l-1} - (R_i \theta / n)}{1 + k_p (\frac{\theta}{n})^2 R_{i,l}} = \frac{C_{M,l}}{1 + k_p (\frac{\theta}{n})^2 R_{i,l}} \\ &\quad - \frac{R_i \theta}{n} \sum_{m=0}^{l-1} \frac{l-m}{l} \left[ 1 + k_p (\frac{\theta}{n})^2 R_{i,l} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.37)$$

(2.36) 式の逐次解は (2.31) ~ (2.33) 式の  $C_{p,l}^*$  に  $k_t = 0$  を代入すれば求められる。また、平均重合度  $\bar{P}_W$  は (2.32) ~ (2.34) 式の  $C_{p,l}^*$  に  $k_t = 0$  を代入し、(2.20) 式を考慮すると次式で与えられる。

$$n=1; \quad \bar{P}_W = 2k_p \theta C_{M,0}, \quad n=2; \quad \bar{P}_W = k_p \theta C_{M,2} + k_p \frac{\theta}{2} C_{M,1} \quad (2.38)$$

特に  $n \rightarrow \infty$  の押出流れ反応器においては

$$C_{M,0} / C_{M,l} = e^{-k_p R_i \theta^2 / 2} + R_i e^{-k_p R_i \theta^2 / 2} \int_0^{\theta} e^{-k_p R_i t^2 / 2} dt \quad (2.37')$$

$$\sum C_{p0}^* = R_i \theta \quad (2.35')$$

$C_p^*$  に対しては, (2.25) ~ (2.27) 式の差分型を微分型に変換し, ラプラス変換によって  $C_p^*$  を求めると

$$C_{p0}^* = \int_0^\nu \frac{e^{-x}}{p!} x^p f(\nu-x) dx \quad (2.36')$$

$$\text{こゝに, } \nu = \int_0^\theta k_p C_m dt, \quad dx = k_p C_m dt, \quad f(x) = \frac{R_i}{k_p C_m}$$

(2.36')式に基づいて  $\bar{P}_w$  を計算すると

$$\bar{P}_w = \frac{\int_0^\nu x^2 f(\nu-x) dx}{\int_0^\nu x f(\nu-x) dx} \quad (2.38')$$

オ 2.6 図 ~ オ 2.8 図は同図中に添書された条件の下で, 上述の式を適用して計算された反応収率・重合度分布曲線および平均重合度を示す。オ 2.6 図は  $(R_i k_t)^{-1/2}$  が平均滞留時間  $\theta$  と対比的で定常状態法の適用できない例である。同図(a)は重合収率に及ぼす流体混合の影響を示したもので, 収率には他の反応にみられぬ程その影響は大きい。同図(b)の実線は  $\theta = 10^3 (\text{sec})$  で操作された場合に生成する重合体の重合度分布を示す。 $n=1$  の完全混合反応器で得られた重合度の分布はするどく,  $n$  の増大につれて分布のひろがり是非常に増大することが特筆される。オ 2.6 図の破線は槽数  $n=3$  と同一の平均重合度をもつ重合体を得られる条件で,  $n=1$  の反応器を操作したさいに生成する重合体の重合度分布である。活性体寿命の小さい条件の  $\bar{P}_w$  = 一定の重合度分布曲線オ 2.4 図(c)と比較すると,  $\bar{P}_w$  = 一定の操作でも, 装置内の混合の強弱によって得られた重合体の重合度分布曲線は大きくことになる。同図(c)は  $n=2$  の反応器によって得られた重合体の重合度分布に対する不活性重合体の寄与を示した図である。分布のひろがり大きいという結果は, オ 1 槽で生成する重合体の重合度

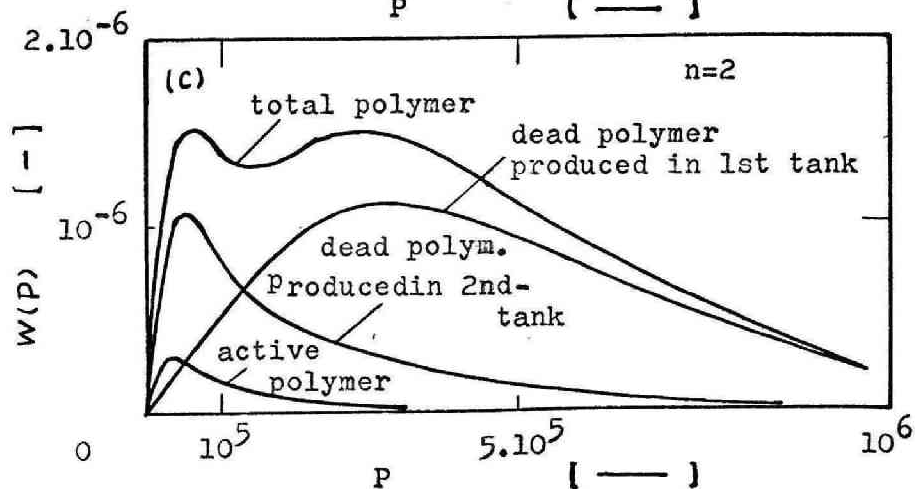
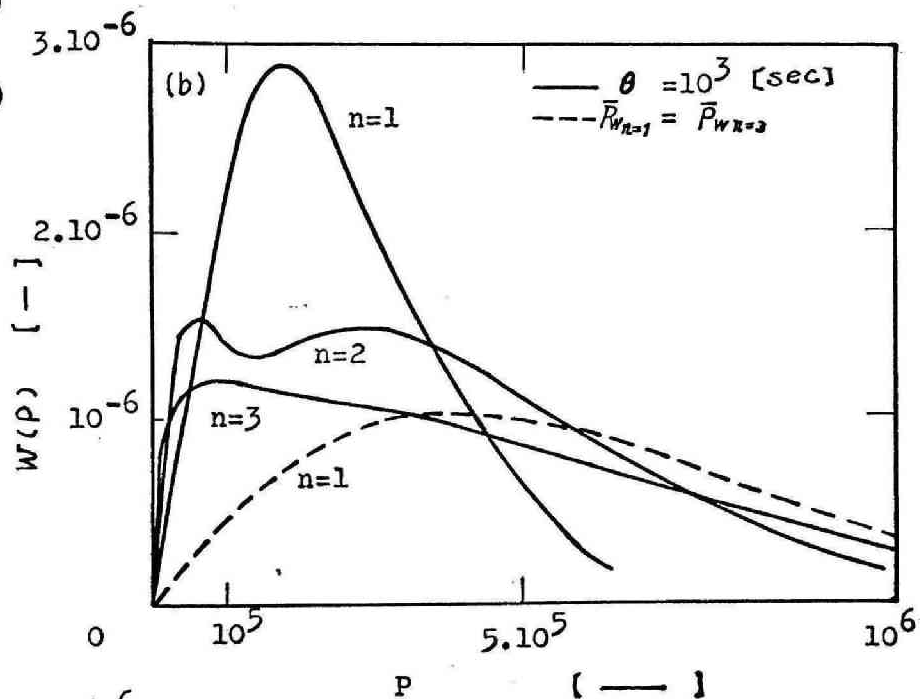
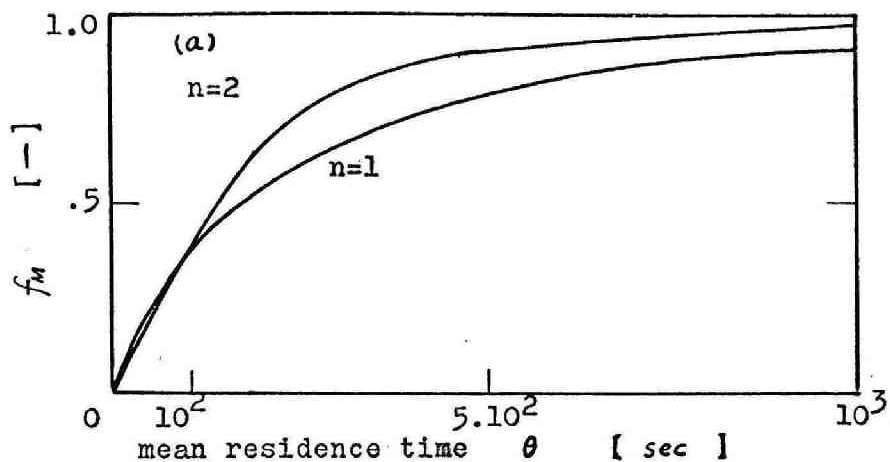
condition of  
calculation

$R_i = 10^{-7}$   
(gmol/l.sec)

$k_p = 10^3$   
(1/gmol.sec)

$k_t = 10^3$   
(1/gmol.sec)

$C_{M1} = 10$   
(g-mol/l.)



※2.6図 全重合体中活性重合体の占める割合が小さい場合  
の計算例



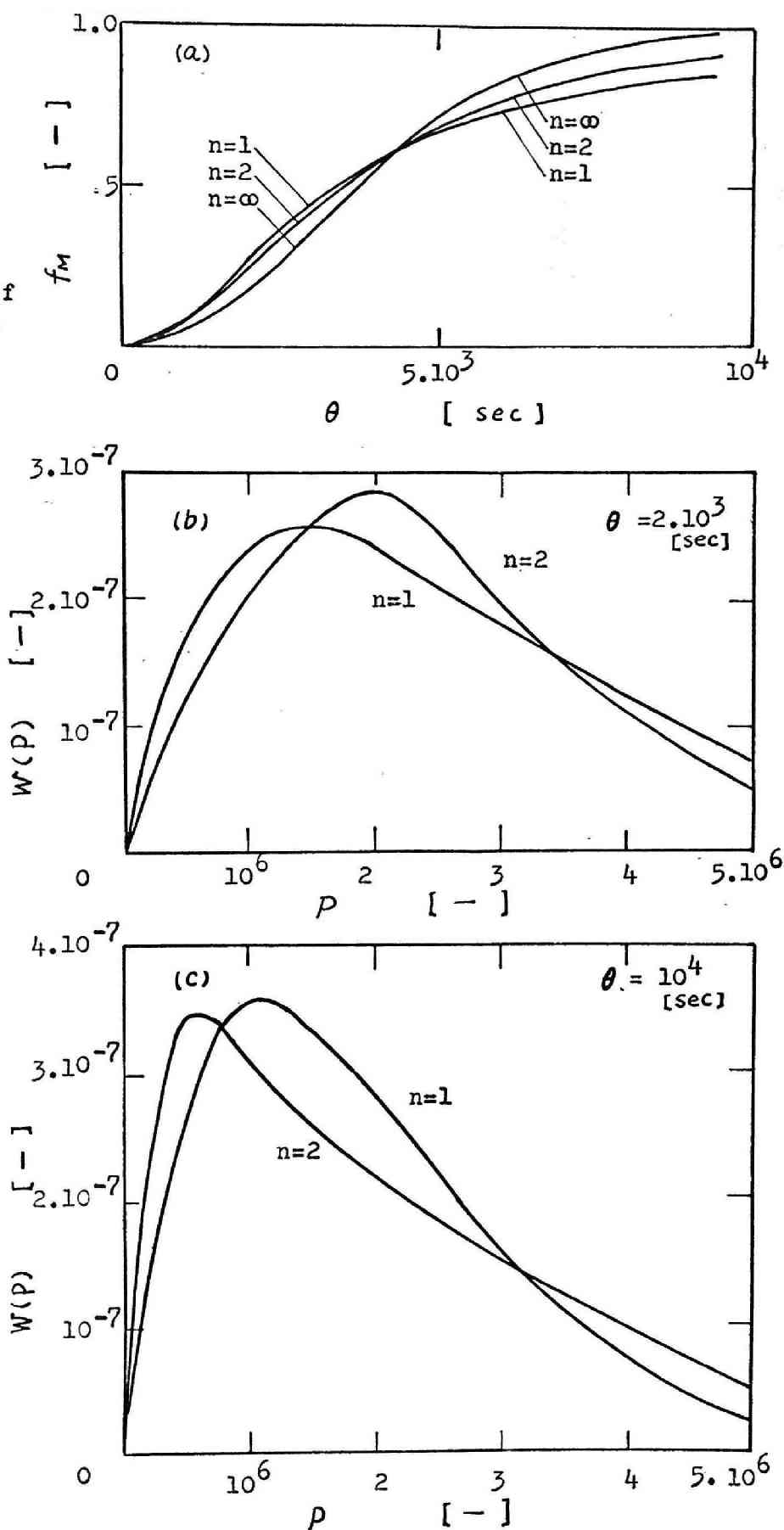
condition of  
calculation

$$R_i = 10^{-10} \quad (\text{gmol/l.sec})$$

$$k_p = 10^3 \quad (\text{l/gmol.sec})$$

$$k_t = 10^2 \quad (\text{l/gmol.sec})$$

$$C_{Mi} = 1 \quad (\text{gmol/l.})$$



※2.7図 全重合体中活性重合体の占める割合が大きい場合の計算例

3.8 図 生成重合体が反応性  
重合体のみにからず  
場合の計算例

conditions of  
calculation

$$R_i = 10^{-10}$$

$$(g\text{mol}/l.\text{sec})$$

$$k_p = 10^2$$

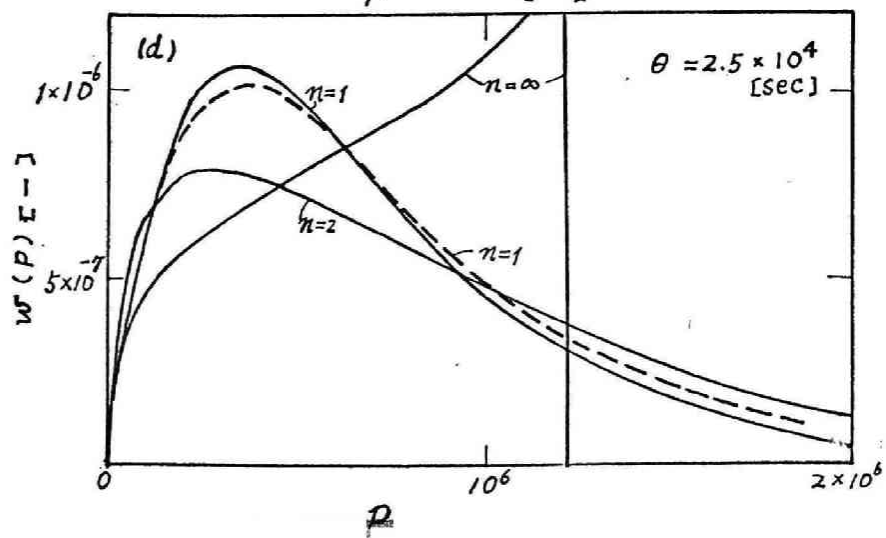
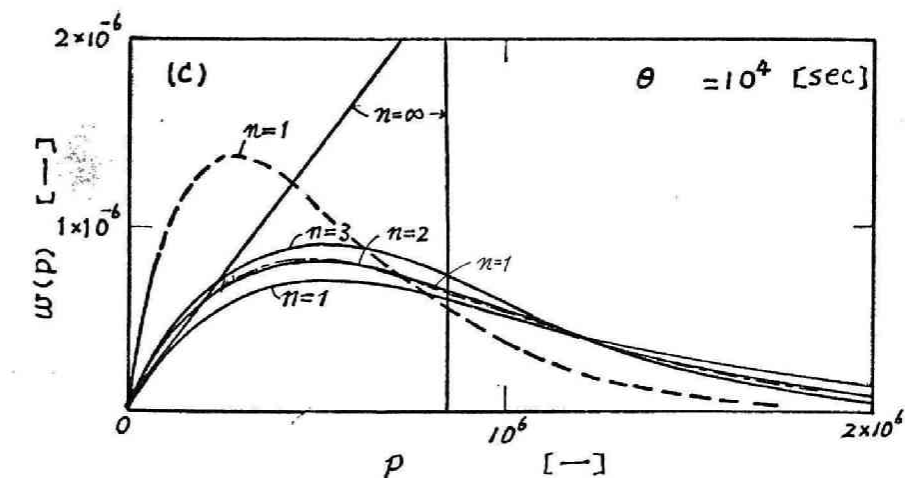
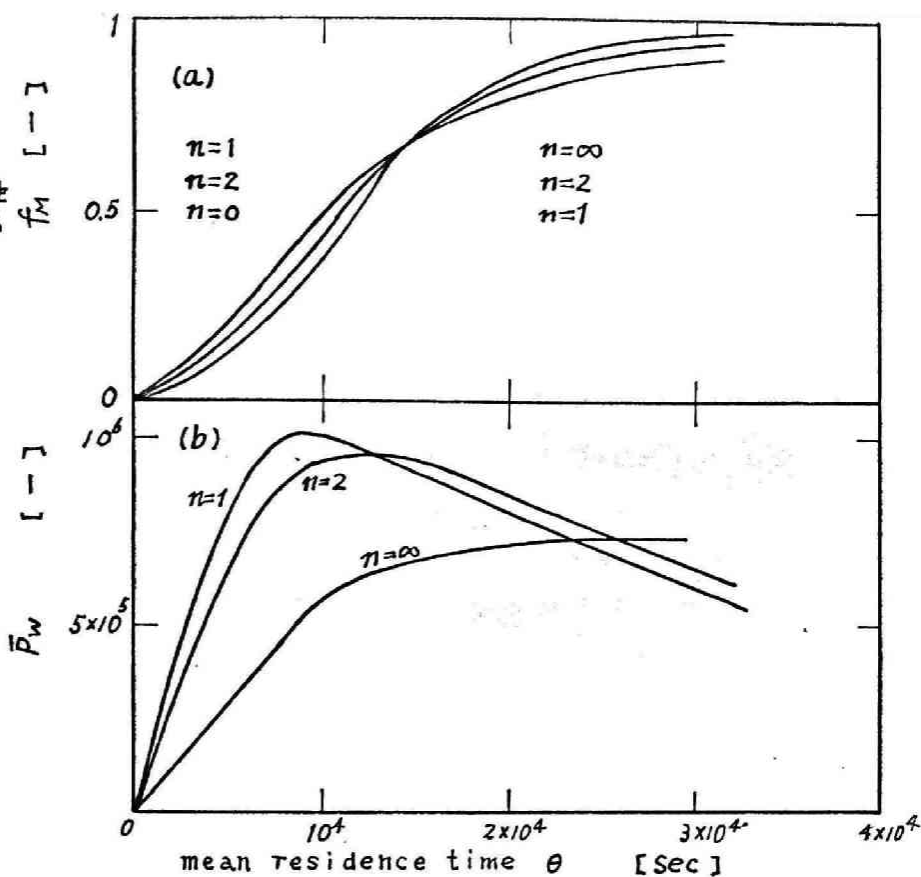
$$(l/g\text{mol}.\text{sec})$$

$$k_t = 0$$

$$(l/g\text{mol}.\text{sec})$$

$$C_{Mi} = 1$$

$$(g\text{mol}/l.)$$



がオス槽で生成する重合体の重合度に比べてはるかに大きい値をとることに基因する。オス6図の計算条件は生成重合体中活性重合体の占める割合が小さい例である。

$\frac{1}{\theta}(R_i k_t)^{-1/2}$  がオス6図の条件における値より更に大きくなり、活性重合体の占める割合が大きい条件に対する重合収率、重合度分布の計算例をオス7図に示す。同図(a)に示されるように重合収率は $\theta$ の小さい範囲においては $n$ の小なる程大であり、 $\theta$ の増大につれこの関係は逆転する。(2.1)~(2.3)式の反応型式からわかるように生成活性重合体が単量体消失総括反応速度に1次的に影響する。定常状態が成立しない系では $\Sigma C_p^*$ の値は時間と共に増大するから、反応型式としては自融反応と同様の形式となる。したがって、完全混合反応器では反応液は流入直後比較的大きい活性体濃度の環境下におかれるため、 $\theta$ の小さい範囲では $n=1$ の反応器の容積効率は最大となる。オス7図(b),(c)はそれぞれ重合収率が $n$ の大なる程小さい場合および $n$ の小なる程小さい場合に対応する平均滞留時間で操作されたさいの重合体の重合度分布である。(b)においては $n$ の小なる程分布はひろがり、(c)においては $n$ の小なる程分布はすどい。

更に $k_t \rightarrow 0$  すなわち  $(R_i k_t)^{1/2} \rightarrow \infty$  となる場合は生成重合体は活性重合体のみからなる。この場合の計算例をオス8図に示す。平均重合度に及ぼす装置内の混合の影響は顕著であり複雑に変化する。生成重合体の重合度分布は、 $n$ の大なる程収率が小さい平均滞留時間に対して、 $n$ の大きい程鋭く、均質な製品と得ることができる。しかし、 $n$ の大なる程収率の大きい平均滞留時間の範囲では、 $n=\infty$ の場合が最も重合度分布のひろがりはいくさいが $n=1$ の場合においても分布のひろがりはいくさいに比べ比較的小さい。同図より明らかなように、 $n=1$ の重合度分布に比較して $n=2$ の重合度分布のひろがりはいくさいに大きく、これらの傾向から類推すれば、生成重合体の重合度分布のひろがりを最も大きくするある混合状態が存在することになる。停止反応を伴う重

合反応に対しても，停止反応速度が十分小さい場合においては，（例えばオスワルトの条件） $t=0$ の反応に対する傾向と同様のものが期待される。オスワルト図(c)，(d)中の破線は  $n=\infty$  の反応器によって生成した重合体の平均重合度と同一の平均重合度をもつよう  $n=1$  の反応器を操作したさいにえられる重合体の重合度分布曲線を示す。同一平均重合度を与える操作条件の下で生成した重合体の分布は  $n=\infty$  と  $n=1$  とで大きくことなり， $n=1$  の重合体は  $n=\infty$  に比べ，重合度の小さい重合体と重合度の大きい重合体と多量含むことになる。

### § 2.1.3 反応機構と巨視的混合

高分子生成反応には種々の素反応機構が提出されている。本節では(2.1)～(2.3)式の反応機構と異なる反応機構をもつ重合反応に対して，装置内の巨視的混合がいかに関与するか検討する。

簡単のため，§ 2.2 仮定 ii)，iii)を適用し，装置内の巨視的混合には槽列モデルを適用する。

(2.1)～(2.3)式の中，生長反応は(2.2)式の形式で進行することは現在通説であり，開始および停止反応が種々の形式をもつことになる。そこでオスワルトにおける開始反応および停止反応の速度をそれぞれ  $R_e$  および  $T_{p,l}$  で表わすと，オスワルトのまわりの物質収支をとることにより次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} C_{1,l}^* - C_{1,l-1}^* &= [R_e - k_p C_{M,e} C_{1,l}^* - T_{1,l}] \frac{\theta}{n} \\ C_{2,l}^* - C_{2,l-1}^* &= [k_p C_{M,e} C_{1,l}^* - k_p C_{M,e} C_{2,l}^* - T_{2,l}] \frac{\theta}{n} \\ &\dots\dots\dots \\ C_{p,l}^* - C_{p,l-1}^* &= [k_p C_{M,e} C_{p-1,l}^* - k_p C_{M,e} C_{p,l}^* - T_{p,l}] \frac{\theta}{n} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} (2.39)$$

ここに， $T_{p,l}$  は活性P量体の停止反応による消失速度であり， $T_{p,l}$  を次の形式で代表する。

$$T_{p,l} = k_t C_{p,l}^* \cdot g_l \quad (2.40)$$

一般に  $g_l$  は槽数  $l$  の関数である。

(2.40) 式を (2.39) 式に代入して、 $C_{p,l}^*$  を求めると次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} C_{p,l}^* &= \frac{R_l}{k_p C_{M,l}} \alpha_l^{-P} + \sum_{j=1}^P \frac{C_{p-(j-1), l-1}^*}{k_p C_{M,l} (\theta/n)} \alpha_l^{-j} \\ \alpha_l &= 1 + (n/k_p C_{M,l} \theta) + (k_t g_l / k_p C_{M,l}) \end{aligned} \right\} \quad (2.41)$$

(2.41) 式は形式上 (2.29) 式と全く同一であり、 $g_l$  にいかなる項 (たとへば、 $g_{p,l}=1$ ,  $g_{p,l}=C_{M,l}$ ,  $g_{p,l}=\sum C_{p,l}^*$ ) を代入しても  $\alpha_l$  の値は重合進行によって変化する  $n/k_p C_{M,l} \theta$  を少なくとも含むことになる。したがって、装置内の巨視的混合の影響も §2.2 で述べたものと同様のものが期待できる。

次に連鎖寿命が平均滞留時間に比較してきわめて小さい場合は (2.41) 式右辺のオ 2 項はオ 1 項に比べ十分小さく (2.41) 式は次式の如く近似される。

$$C_{p,l}^* = \frac{R_l}{k_p C_{M,l}} \alpha_l^{-P}, \quad \alpha_l = 1 + \frac{k_t g_l}{k_p C_{M,l}} \quad (2.41')$$

この場合、 $g_l$  が  $C_{M,l}$  に等しくない場合は (2.41') は明らかに (2.8) 式と同一形式になるため、重合反応器内の巨視的混合は §2.2.1. の結果と同様の影響を与えよう。 $g_l = C_{M,l}$  の場合は  $C_{p,l}$  の値は次式で与えられる。

$$C_{p,0} = \sum_{l=1}^n \frac{k_t C_{M,l} R_l}{k_p C_{M,l}} \alpha_l^{-P+1}, \quad \alpha_l = 1 + \frac{k_t}{k_p} = \text{一定} \quad (2.42)$$

したがって  $w(P)$  は (2.19) 式から

$$w(p) = \frac{p \alpha_e^{1-p}}{\sum p \alpha_e^{1-p}} \quad (2.43)$$

(2.43) 式から明らかなように、装置内の巨視的混合は生成重合体の重合度分布、平均重合度等に全く影響しない。

$T_{p,l} = 0$  の反応すなわちリヴィングポリマーの生成する反応に対しては、当然開始反応機構のみが問題となる。開始反応速度が  $r_i = k_i C_M$  で示される反応に対しては、(2.41) 式が適用され、特に押し出し流れ反応器によって操作される場合は (2.36) 式の  $f(\nu-x)$  の値に 1 を代入すれば  $C_p^*$  が求められる。しかし、 $C_p^*$  を与える式の型式はほとんど § 2.2 で述べたものと変りなく、装置内の混合の重合度分布に及ぼす影響は § 2.8 図と同様である。開始反応速度の型式が  $r_i = k_i C_M C_K$  (ここに  $C_K$  は開始剤濃度を示す) で示される場合は押し出し流れ反応器に対して

$$C_{p0}^* = C_{Ki} \left( \frac{k_i}{k_p} \right) \left( 1 - \frac{k_i}{k_p} \right)^{-p} e^{-\frac{k_i \nu}{k_p}} \int_0^\nu \frac{1}{(p-1)!} e^{-x} x^{p-1} dx \quad (k_i \neq k_p) \quad (2.44)$$

$$\nu = \int_0^\theta k_p C_M dt$$

特に  $k_i = k_p$  のときは

$$C_{p0}^* = e^{-\nu} \frac{\nu^{p+1}}{(p+1)!}, \quad \nu = \left( \frac{C_{Mi}}{C_{Ki}} \right) \left( 1 - e^{-k_p (K_i \theta)} \right) \quad (2.44')$$

次に増列反応器に対しては (2.41) 式の  $R_e$  に  $k_i C_{Me} C_{Ke}$  を代入すればよい。

$$n=1: C_{p0}^* = \frac{k_i C_{Ka}}{k_p} \left( 1 + \frac{1}{k_p C_{M0} \theta} \right)^{-p} \quad (2.45)$$

$n=2$  以下も同様に計算できる。

(2.44') 式から明らかなように  $k_p = k_i$  の反応に対しては重合度分布関数はポアソン分布の形式をもち、基数  $\nu$  が大きいときは非常に近しい分布が得られる。一方、 $n=1$  の反応器は  $p(1+\alpha)^{-p}$

型の分布を与えるから、きわめて広いはらつきをもつ分布である。図2.9図は図中の条件で(2.45), (2.44') 式を適用して計算された  $n=1$  と  $n=\infty$  の反応器によってえられた重合体の重合度分布を示したもので、この場合は装置内の巨視的混合は反応器設計上決定的因子となろう。

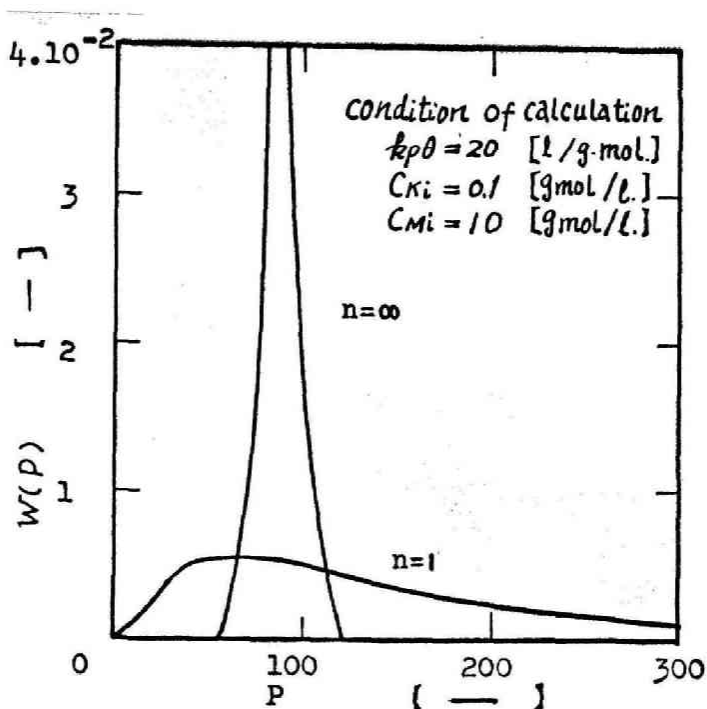


図2.9図  $k_t = k_p$  の重合の重合度分布

## 2.2 スチロールの連続溶液重合

### § 2.2.1 緒言

§ 2.1 では連続重合反応装置内における流体混合が重合収率ならびに生成重合体の性状分布に重大な影響を与えることを示した。そのさい、諸速度定数は反応の進行にともなう変化しないと仮定して理論的解析を行なった。しかし、重合反応では一般的に反

反応の進行に伴って次第に自動促進効果が現われ、速度定数が増化するから流体混合の影響は一層複雑となる。

筆者はラジカル重合の典型的な例としてスチロールの重合をとり上げ実験的研究を行なった。

重合反応は一般に反応機構が複雑であるため反応の解析はその機構に主眼がおかれ、反応速度は主として微分法による初期反応速度ないしは特定転化率における重合速度が測定されている。しかし、装置設計の立場からは、反応の初期から末期に至るまでの広い転化率範囲にわたる総括反応速度が一形式の数式で表現されることが望ましい。

さらに、重合反応では生成重合物の平均重合度およびその分布が製品の性状を左右する重大な因子であるから、要求される反応速度式は生成高分子の性状をも表示するものでなければならぬ。

上述の観点に立つて、まず広い転化率範囲にわたるスチロールの重合の工学的速度式を求め、これを用いて、自動促進効果の無視できない範囲において流体混合が重合収率ならびに生成重合物の性状にいかに関与するかを検討した。

## § 2.2.2 スチロールの溶液重合速度

### 1. 実験装置および操作

重合開始剤として、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(以下 ABIN と略す)を用いてトルオール溶媒下でスチロールの溶液重合を行なった。

大部分の実験に使用した実験装置の概要を図 2.10 図に示す。反応器は内径 100 mm の硬質ガラス製で側壁および槽底には合計 4 個の試料採取口を有する。ガラス製の蓋には封液に水銀を用いた攪拌軸封、還流凝縮器、原料供給口および窒素ガス流入口を設けた。攪拌翼には翼長 50 mm, 翼幅 10 mm のガラス製 4 枚羽根櫛形翼を用いた。反応器には外套を付し、これに温水を循環して反応中の反応液温を一定に保持した。



実験に使用したスチロールは化学用試薬を約10%苛性ソーダ水溶液で洗滌後水洗し、 $\text{CaCl}_2$ 上で一昼夜放置したのち絶対圧20 mmHgの下で蒸溜精製した。トルオールはJIS 1級試薬を大気圧下で蒸溜し、またABINは市販特級試薬をエタノールで2回以上再結晶して実験に供した。

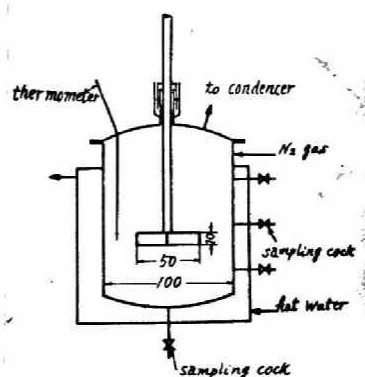


図2-10 反応器

反応器を洗滌後外套に所要温度の温水を循環し、ピロロール、濃硫酸および $\text{CaCl}_2$ を通過せしめた窒素ガスを反応器に通じ、十分に窒素ガスを通じた後器内に所定量のトルオール、スチロールおよびABINを仕込み窒素ガス環境下で反応を開始する。適当な時間間隔で反応器側壁ならびに槽底の試料採取口を適宜に送りで分析試料を採取し、これを秤量後トルオールを加えて希釈したのち多量のメタノール中に投入して高分子物質を沈澱せしめる。この沈澱を乾燥後秤量して高分子物質の生成量を求め、またこの沈澱は重合度測定用の試料とした。<sup>註)</sup> なお、単量体初濃度の異なる条件における高重合収率範囲の実験の一部は図2-10の反応器の代りに、2ないし4cc内容のアンプルを用い、この中に窒素環境下で原料を封入して

註) スチロールおよびABINの濃度がそれぞれ5.2(gmol/l), 0.084(gmol/l)の反応原液の既知量をアンプルに封入し、温度60℃で約100時間重合を行なったのちアンプルの全量をメタノール中に投入し、沈澱した高分子を乾燥後秤量した。この秤量値は最初に秤量したスチロール量と±0.3%以内で一致したので、メタノール中で沈澱せず溶出した低分子量の重合体の量は十分無視できると考えられる。

定温浴中に浸漬放置して所定時間経過後内容物をトルオールに溶解して分析試料とした。

生成重合物の重合度測定には溶媒としてベンゾールを用いた粘度法を採用し, Pepper<sup>10)</sup> の相関式を利用した。

本実験の範囲はスチロール初濃度 2.9 ないし 8.3 g-moles/liter (37~98 wt %), A B I N 初濃度 0.01 ないし 0.087 gmoles/liter, 反応温度は 60.0 ± 0.1 ないし 80.0 ± 0.5 °C である。

## 2. 総括反応速度

既往の基礎的研究によればスチロールの重合は次の素反応機構および速度式によって進行すると考えられる。

i) 開始剤の分解による開始ラジカルの生成



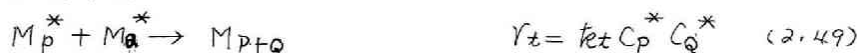
ii) 連鎖ラジカルの生成



iii) 連鎖生長



iv) 連鎖停止



ここに,  $K, K, K^*, M_1, M_p^*, M_p$  はそれぞれ開始剤, 開始剤ラジカル, 単量体, 活性 P 量体, 不活性 P 量体を示す。C はそれらのモル濃度,  $k_d, k_i, k_p$  および  $k_t$  はそれぞれの反応速度定数である。なお, 本実験範囲では不均斉化停止, 連鎖移動反応は無視できると考えられる。

本実験条件では, 活性体濃度に定常状態法が適用できるから次式が成立する。

$$\sum_{j=1}^{\infty} C_j^* = \left( \frac{2k_d \phi}{k_t} \right)^{1/2} C_K^{1/2} \quad (2.50)$$

ここに,  $\phi$  は開始効率を示す。

以上の反応機構を仮定し、さらに反応 ii) による単量体消失速度は反応 iii) によるそれに比して無視小と考えると総括単量体消失速度は次式で与えられる。

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_M}{dt} = k_p C_M \sum_{j=1}^{\infty} C_j^* = (2k_d)^{1/2} \left( \frac{k_p^2 \psi}{k_t} \right)^{1/2} C_K^{1/2} C_M \quad (2.51)$$

ここに、 $N_M$  は反応混合物  $V$  l 中に含まれる単量体モル数である。等温条件で反応進行にともなう反応液の密度変化ならびに各速度定数の変化は無視できると仮定するならば (2.46) 式により、開始剤反応率  $f_K$  は次式で与えられる。

$$1 - f_K = C_K / C_{K_0} = \exp(-k_d t) \quad (2.52)$$

これを (2.51) 式に代入して積分すると重合収率  $f_M$  は次式で示される。

$$1 - f_M = \frac{C_M}{C_{M_0}} = \exp \left[ -B C_{K_0}^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{k_d t}{2} \right) \right\} \right] \quad (2.53)$$

ここに、

$$B = \frac{4}{(2k_d)^{1/2}} \left( \frac{k_p^2 \psi}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.54)$$

であり、 $C_{K_0}$ 、 $C_{M_0}$  はそれぞれ開始剤および単量体の初濃度である。

オス・11 図中の各点は重合収率対反応時間の実測値の例である。試料の採取にあたり 4 個の採取口の 1 つを任意に選んでいるが採取口位置による傾向性は全くみられない。また、図中の曲線については後に説明する。反応が (2.53) 式に従って進行するならば  $(1 - f_M)$  と  $[1 - \exp(-k_d t/2)]$  を対数紙上に点綴すると実測値は原点を通る直線上に位置する筈である。A B I N の分解速度定数  $k_d$  については既往の研究値<sup>2)</sup>が比較的良好的な一致を示しているからそれらの平均値としてオス・1 表オス列に示す値を採用

して上述の半対数点綴を行なった例がオス・12図である。反応時間の小なる範囲では実測値は原点を通る直線上に位置し、この範囲で(2.53)式の関係を満足することが予想される。これらの直線の傾斜の絶対値を  $C_{ki}$  に対して対数紙上に点綴したものがオス・13図であり、単量体初濃度に対して無関係に反応温度毎に傾斜  $1/2$  の直線を与える。以上の事実より本反応は反応の初期、すなわち重合体含有率の小さい範囲では(2.53)式に従って進行すると考えて差支えない。オス・13図よりこの範囲における定数Bはオス・1表オス列のごとく得られ、またこの値と  $k_d$  から  $(k_p^2\psi/k_t)_i$  の値がオス4列のように決定される。

オス・12図によると反応時間の経過、したがって重合体含有率の増大とともに実測値は直線より偏奇し、反応の進行が(2.53)式に従わなくなること示している。これは(2.53)式の誘導にあたり反応の進行に伴う密度変化ならびに反応液の粘度上昇に伴う速度定数の変化を無視したことによるとと思われる。(2.51)式を  $t=0$  および  $t$  において適用して、その比をとると次式が得られる。

$$\frac{df_M/dt}{(df_M/dt)_i} = \frac{k_d^{1/2}(k_p^2\psi/k_t)^{1/2}}{k_{di}^{1/2}(k_p^2\psi/k_{ti})^{1/2}} \left(\frac{P}{P_i}\right)^{1/2} e^{-k_d t/2} (1-f_M) \quad (2.55)$$

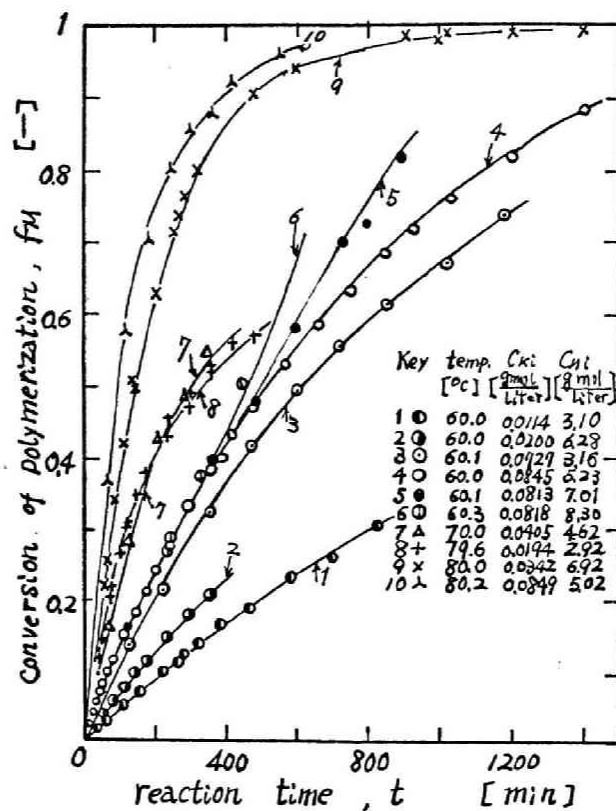
ここに、 $P$  は反応液の密度であり、添字  $i$  を付したものはすべて反応初期における値を意味する。開始剤の分解速度定数  $k_d$  は反応進行によって変化しないと考えると(2.55)式は次のようになる。

$$\frac{df_M/dt}{(df_M/dt)_i} = (\gamma\delta)^{1/2} e^{-k_d t/2} (1-f_M) \quad (2.56)$$

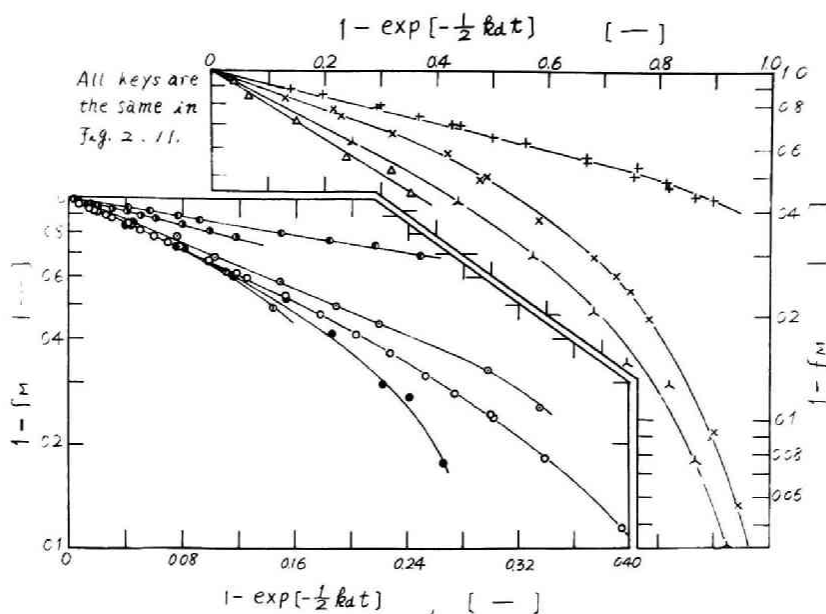
ここに、 $\gamma = P/P_i$

$$\delta = (k_p^2\psi/k_t)^{1/2} / (k_p^2\psi/k_{ti})^{1/2}$$

オス・14図は反応の進行に伴う  $\gamma$  の変化を実測した例で反応液の密度は重合収率とともにほぼ一次的に増大する。しかし、 $\gamma$  の



※2.11図 重合収率対反応時間



※2.12図 1-収率対  $1 - \exp[-\frac{1}{2}k_d t]$

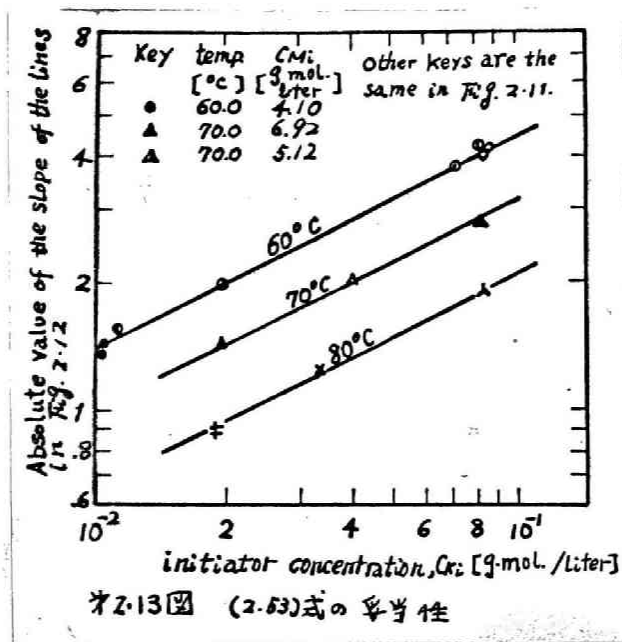


表 2.1 Values of specific reaction rate

temp. (°C)	$K_d$ (1/sec)	$B$ (liter/g-moles)	$(K_p^2/4K_t)_i$ (liter/g-moles sec)	$\psi_i$ (—)
60	$1.15 \times 10^{-5}$	14.2	$2.94 \times 10^{-4}$	0.73
70	$4.25 \times 10^{-5}$	9.92	$5.22 \times 10^{-4}$	0.83
80	$1.60 \times 10^{-4}$	6.57	$8.65 \times 10^{-4}$	0.92

変化は図2.13における直線からの偏奇を説明する程大きな影響をもたない。

図2.11の実測値を平滑曲線で結び、各時間における接線の勾配と反応初期のそれ（実験条件と図2.1表の値を(2.51)式に代入して計算できる）との比をとると(2.55)式の左辺の値が求まるから図2.11図および2.14図から得られる $f_M$ および $\delta$ の値を右辺に代入すると $\delta^{1/2}$ が求まる。図2.15図はこのようにして得られた速度定数比 $\delta^{1/2}$ と反応液中の重合体重量分率に対して点綴したものである。実験範囲では $\delta$ は反応温度や初濃度などの反応条件に関係なく見掛け反応液中の重合体含有率で規定される。図2.11図における実曲線は図2.1表および図2.14および15図に示した値を(2.52)式とともに(2.51)式に代入して数値積分して求めた $f_M$ 対 $t$ の計算値であり、これらは実測値と極めて良好な一致を示している。

なお、初期速度に対する温度の影響を図2.16図に $(k_p^2\psi/k_t)$ 対 $(1/T)$ の半対数点綴図で示した。これより求められる見掛け活性化エネルギーは11.5 Kcal/g-molesである。この値は既往の実験値11.4<sup>1)</sup>, 10.7<sup>3)</sup>, 13.2<sup>8)</sup>とほぼ一致する。

### 3. 平均重合度と重合度分布

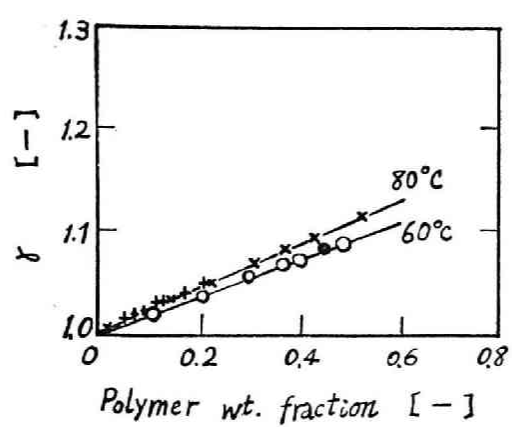
(2.46)ないし(2.49)式より各ラジカルの収支をとり、(2.50)式の関係を考慮すると $j$ 量体ラジカルの濃度は次式で与えられる。

$$C_j^* = \frac{2k_d\psi}{k_p} \left( \frac{C_K}{C_M} \right) \left( 1 + \beta \frac{C_K^{1/2}}{C_M} \right)^{-j} \quad (2.57)$$

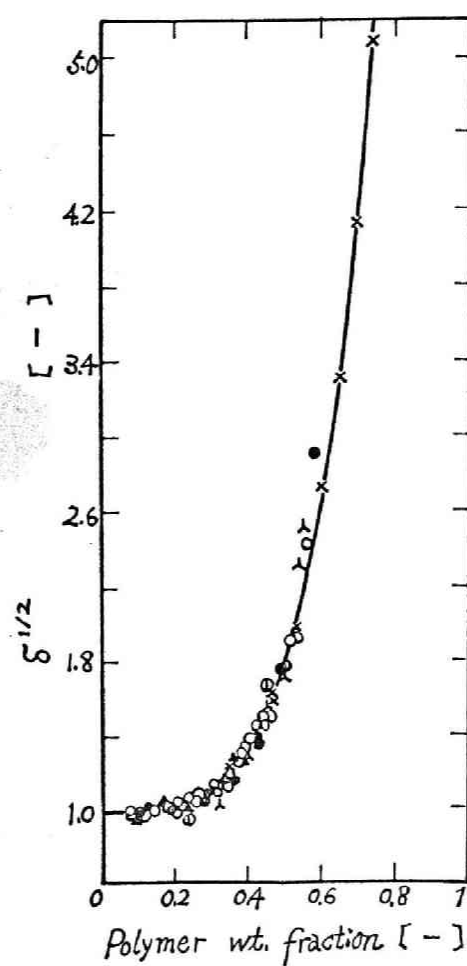
ここに、

$$\beta = (2k_d)^{1/2} (k_t/k_p^2\psi)^{1/2} = 4.4/B$$

また、不活性P量体の生成速度は(2.49)式より



※2-14図 粘度変化



※2-15図 反応速度定数の変化



$$\frac{1}{V} \frac{dN_p}{dt} = \frac{k_t}{2} \sum_{j=1}^{p-1} C_j^* C_{p-j}^* \quad (2.58)$$

(2.57)式を(2.58)式に代入して積分すると反応時間 $t$ における不活性 $P$ 量体の生成モル数は次式で示される。

$$N_p = \int_0^t \frac{(P-1)V}{2} (2kd)^2 \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \psi^3 \left( \frac{C_K}{C_M} \right)^2 \left( 1 + \beta \frac{C_K^{1/2}}{C_M} \right)^{-P} dt \quad (2.59)$$

生成重合体の質量基準重合度分布 $w(P)$ は

$$w(P) = \frac{pN_p}{\sum_{p=2}^{\infty} (pN_p)} = \frac{PN_p}{N_{M_0} - N_M} \quad (2.60)^{\text{註}}$$

で定義されるから、質量基準平均重合度 $\bar{P}_w$ は

$$\bar{P}_w = \sum_{p=2}^{\infty} [p w(P)] = \frac{\sum_{p=2}^{\infty} (p^2 N_p)}{\sum_{p=2}^{\infty} (p N_p)} \quad (2.60)$$

で与えられるが、実測されるものは粘度平均重合度 $\bar{P}_v$ であり、極限粘度 $\eta$ との間に

$$\eta = K \bar{P}_v^\alpha \quad (2.61)$$

なる関係が成立するときには、 $\bar{P}_v$ は次式で示される。

$$\bar{P}_v = \left[ \frac{\sum_{p=2}^{\infty} (p^{1+\alpha} N_p)}{\sum_{p=2}^{\infty} (p N_p)} \right]^{1/\alpha} \quad (2.62)$$

Pepper<sup>9)</sup>によるとポリスチロールのベンゾール溶液において、25°Cでは

$$K = 5.80 \times 10^{-3}$$

註) 生成重合体のうち開始ラジカルの占める割合は十分小さく、活性ラジカルの占める割合も十分小さいとしている。

$$\alpha = 0.66$$

と報告されている。

反応開始直後における不活性 P 量体の生成量は反応時間  $\Delta t$  が十分小ならば (2.59) 式より

$$N_{Pi} = \frac{(P-1)V_i \beta_i^4}{2\psi_i} \left( \frac{C_{Ki}}{C_{Mi}} \right)^2 \left( 1 + \beta_i \frac{C_{Ki}^{1/2}}{C_{Mi}} \right)^{-P} \Delta t$$

で与えられるから、これを (2.62) 式に代入すると反応初期において生成する重合物の粘度平均重合度  $\bar{P}_{\mu i}$  は次式で与えられる。

$$\bar{P}_{\mu i} = \left[ \frac{\sum_{p=2}^{\infty} p^{1+\alpha} (P-1) \left( 1 + \beta_i C_{Ki}^{1/2} / C_{Mi} \right)^{-P}}{\sum_{p=2}^{\infty} p (P-1) \left( 1 + \beta_i C_{Ki}^{1/2} / C_{Mi} \right)^{-P}} \right]^{1/\alpha} \quad (2.63)$$

生成重合物中重合度の小さいものの量は十分少ないと仮定すると上式の値は近似的に次式で計算される。

$$\begin{aligned} \bar{P}_{\mu i} &\cong \left[ \frac{\int_0^{\infty} p^{2+\alpha} \left( 1 + \beta_i \frac{C_{Ki}}{C_{Mi}} \right)^{-p} dp}{\int_0^{\infty} p^2 \left( 1 + \beta_i \frac{C_{Ki}}{C_{Mi}} \right)^{-p} dp} \right]^{1/\alpha} \\ &= \left[ \frac{A^{-(3+\alpha)} \Gamma(3+\alpha)}{A^{-3} \Gamma(3)} \right]^{1/\alpha} \quad (2.64) \end{aligned}$$

ここに、

$$A = \ln \left[ 1 + \left( \beta_i C_{Ki}^{1/2} / C_{Mi} \right) \right]$$

本実験の条件範囲では十分な精度で

$$A \cong \beta_i C_{Ki}^{1/2} / C_{Mi}$$

とすることが出来るから、結局初期生成重合体の粘度平均重合度は次式によって近似計算される。

$$\bar{P}_{\mu i} = \left[ \frac{\Gamma(3+\alpha)}{\Gamma(3)} \right]^{1/\alpha} \frac{1}{\beta_i} \left( \frac{C_{Mi}}{C_{Ki}^{1/2}} \right) \quad (2.65)$$

上式による計算値と (2.63) 式を用いたときのそれとの誤差は実

験条件の範囲でたかだか 1% 以下にすぎない。

反応開始後時間  $t$  を経過したときに反応を停止してえられる重合物の平均重合度は (2.62) 式に (2.59) 式を代入して, (2.65) 式を導びいたと同様な近似を行なって計算すると次式がえられる。

$$\bar{P}_\mu^\alpha \cong \frac{\Gamma(3+\alpha) \int_0^t V(2kd) \frac{-\alpha}{2} \left( \frac{k_p^2 4}{k_t} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} 4^{-\alpha} C_K^{\frac{1-\alpha}{2}} C_M^{1+\alpha} dt}{\Gamma(3) \int_0^t V(2kd) \frac{1}{2} \left( \frac{k_p^2 4}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} C_K^{1/2} C_M dt} \quad (2.66)$$

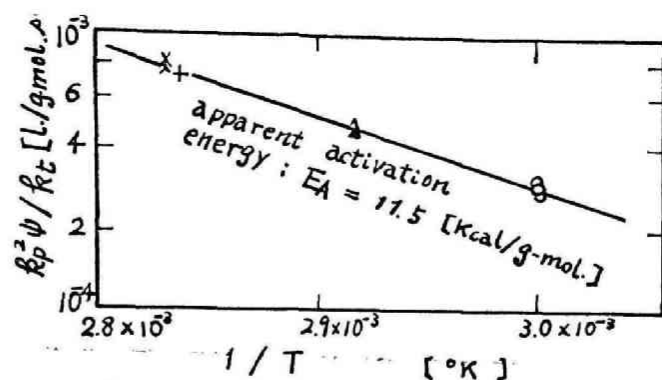
(2.66) 式と (2.65) 式の比をとり, 開始割合分解速度定数は反応の進行により変化しないと仮定し, また  $C = N/V$  であることを考慮すれば

$$\left( \frac{\bar{P}_\mu}{\bar{P}_{\mu i}} \right)^\alpha = \frac{\int_0^t \epsilon^{-\alpha} (\gamma \delta)^{\frac{1+\alpha}{2}} (1-f_K)^{\frac{1+\alpha}{2}} (1-f_M)^{1+\alpha} dt}{\int_0^t (\gamma \delta)^{\frac{1}{2}} (1-f_K)^{\frac{1}{2}} (1-f_M) dt} \quad (2.67)$$

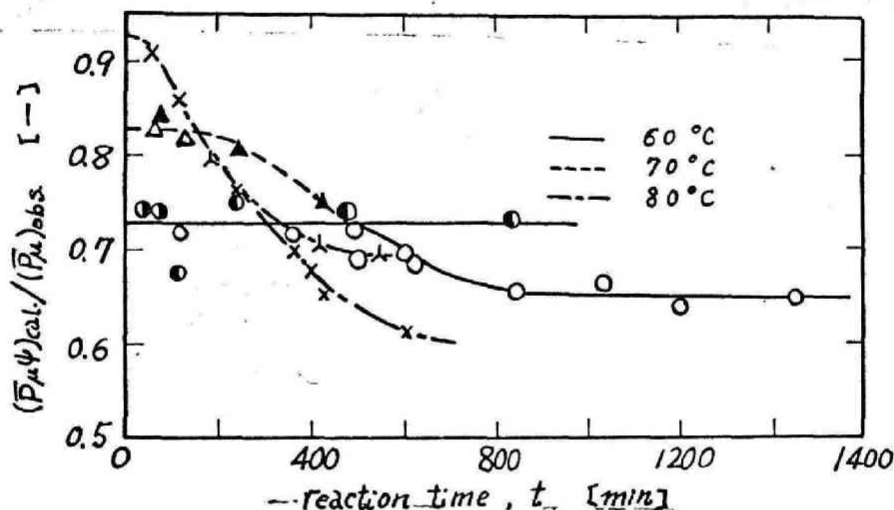
ここに,  $\epsilon = 4/4_i$

いま,  $\psi$  は反応の進行に伴ない変化しない。すなわち,  $\epsilon = 1$  と仮定して (2.52) 式および (2.61) 式に示した  $f_K$  と  $\alpha$ , オ 2.11, 14 および 15 図に示した  $f_M$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  を用いて (2.67) 式の右辺の積分を数値的に行ない, またオ 2.1 表に示した  $k_d$ ,  $(k_p^2 4/k_t)_i$  の値を用いて (2.65) 式より  $\bar{P}_{\mu i} \psi_i$  を計算して (2.67) 式に代入すると  $\bar{P}_\mu \psi_i$  が計算できる。この値と実測された  $(\bar{P}_\mu)_{obs}$  との比を求め反応時間に対して点綴するとオ 2.17 図を得る。反応時間の小なる重合体含有率の小さい範囲では実測点は反応温度毎に 1 本の水平線上に集まる。この水平線の縦座標が反応初期の開始効率  $\psi_i$  である。その値をオ 2.1 表オ 5 列に示した。

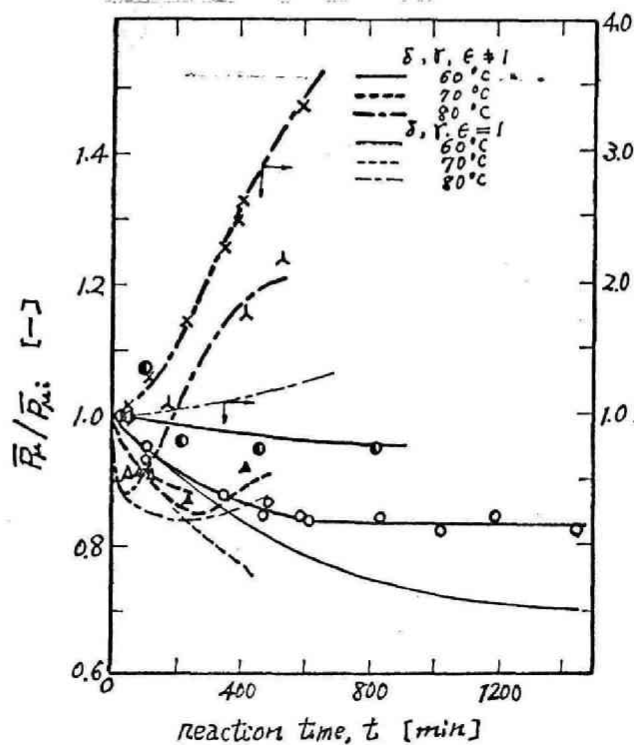
反応時間の経過, 生成重合物含有量の増大とともに測定値は水平線より次第に偏奇してくるがこれは反応の進行とともに  $\psi$  が変化するものと考えたと容易に説明される。オ 2.18 図は  $\bar{P}_\mu$  の実測値とオ 2.1 表に示した値を用いて (2.65) 式より計算される  $\bar{P}_{\mu i}$  との比を反応時間に対して示したものである。一方 (2.67) 式より,



※2-16図 反応速度定数の温度依存性



※2-17図  $\psi$  の決定



※2-18図 平均重合度の時間的变化

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left( \frac{\bar{P}_\mu}{\bar{P}_{\mu i}} \right)^\alpha &= \alpha \left( \frac{\bar{P}_\mu}{\bar{P}_{\mu i}} \right)^{\alpha-1} \frac{d}{dt} \left( \frac{\bar{P}_\mu}{\bar{P}_{\mu i}} \right) \\
&= \frac{1}{I} \left[ \epsilon^{-\alpha} (\delta\delta)^{\frac{1+\alpha}{2}} (1-f_k)^{\frac{1-\alpha}{2}} (1-f_m)^{1+\alpha} \right. \\
&\quad \left. - (\delta\delta)^{\frac{1}{2}} (1-f_k)^{\frac{1}{2}} (1-f_m) \left( \frac{\bar{P}_\mu}{\bar{P}_{\mu i}} \right)^\alpha \right] \quad (2.68)
\end{aligned}$$

ここに,

$$I = \int_0^t (\delta\delta)^{\frac{1}{2}} (1-f_k)^{\frac{1}{2}} (1-f_m) dt$$

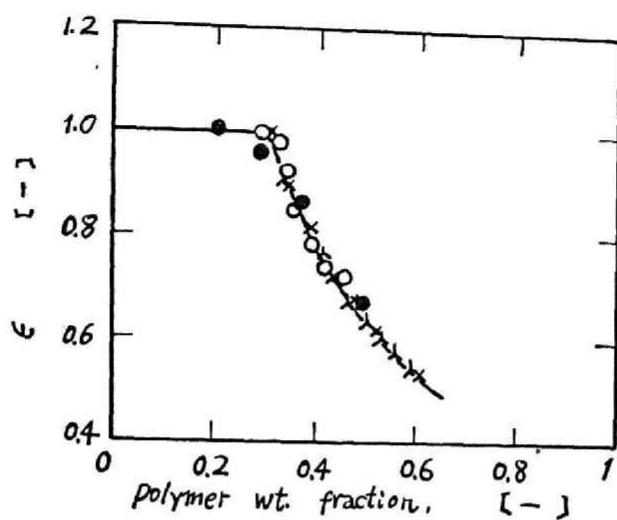
オ2.18図の実測点を平滑曲線で結び、その接線の勾配を求めると(2.67)式における未知数 $\epsilon$ が求められる。オ2.19図はこのようにして求めた $\epsilon$ の値を反応液中の重合体含有分率に対して示したものである。 $\epsilon$ は反応温度、単量体初濃度などの反応条件に関係なく反応系の重合体含有分率によりほぼ規定できる。なお、オ2.18図に示した太線はオ2.1表、オ2.12, 14, 15および19図の値を用いて(2.67)式によって計算された値であり十分実測値とよく一致する。なお、図中の細線は反応進行に伴う密度、速度定数および開始効率の変化を無視した計算値であり、これらを参考のため記入した。

以上述べた方法で得られた速度定数、開始効率の値を用いて(2.59), (2.60)式を用いて計算される重合度分布を *Spencer* 法で実測した重合度分布と比較した一例をオ2.20図に示す。*Spencer* 法自身の精度を考慮すれば理論値と実測値との一致は良好であるといえよう。

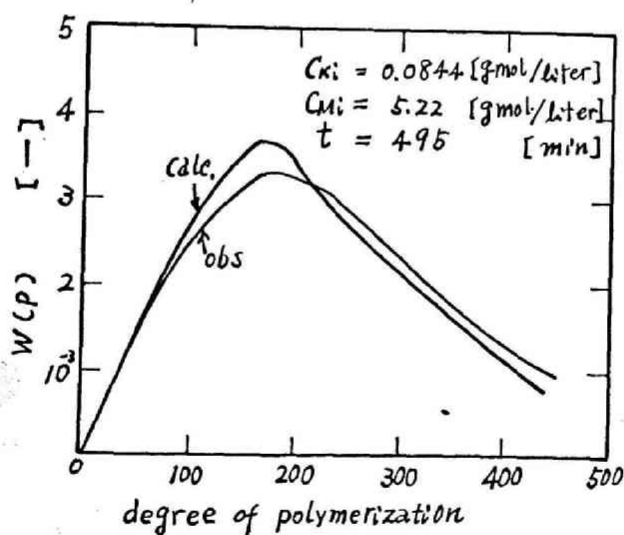
### § 2.2.3 スチロールの連続溶液重合

#### 1. 実験装置および操作

反応系は開始剤として *ABIN* を用いたスチロールの溶液重合で、溶媒はトルエンである。



※2-19図 開始効率の変化



※2-20図 重合度分布の計算値と実験値の比較

これらの反応原料の精製は前節と同一である。

流通実験のフローシートをFig. 2.22 に示す。反応器としてFig. 2.22に概略を示したものをを用いた。(a)は前節の回分実験に使用したものと同一のものであり、(b)は流通実験にのみ使用した多段翼反応器である。

ピロガロール、濃硫酸、 $\text{CaCl}_2$ を通過せしめた窒素ガスを反応器に通じ、ABINを溶解したトルオールならびにスチロールとそれぞれ一定圧の窒素ガスにより一定ヘッドに保たれた貯槽より各所定速度で反応器に供給する。操作開始後適当な時間間隔で反応器側壁および流出口に設けた採取口より分析試料を取出す。試料分析ならびに重合度測定法は前節と同様である。操作は平均滞留時間の5倍以上継続して十分に定常に達していることを確認した。

反応条件は単量体濃度  $5.23 \text{ (g moles/liter)}$  (63.5 wt %)

ABIN 初濃度  $0.084 \text{ (g moles/liter)}$ 、反応温度は外套への循環温水を調節して反応系の温度を  $60 \pm 0.3^\circ\text{C}$  に維持した。流通実験の平均滞留時間は200ないし1260 (min) に変化し、攪拌速度は(a)および(b)のいずれも120 (rpm) 一定で操作した。

## 2. 実験結果と考察

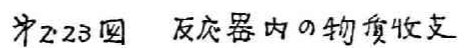
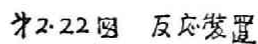
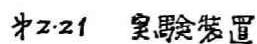
### 2.1) 重合転化率

Fig. 2.23に示す流通反応器において反応が定常状態で進行している場合を考え、器内の流動を1次元流動と仮定し、器内でおこる流体混合を拡散模型で代表する。

反応機構および素反応速度式は前報に示した諸式に従うものと仮定すると、反応器入口より距離 $l$ と $l+dl$ の両断面にはさまれた微小要素について各成分の収支をとると次式が得られる。

開始剤について

$$\frac{d}{dl} \left( E \frac{dC_k}{dl} \right) - \frac{d(U C_k)}{dl} - k_d C_k = 0 \quad (2.69)$$





単量体について

$$\frac{d}{dl} \left( E \frac{dC_M}{dl} \right) - \frac{d(uC_M)}{dl} - k_p C_M \sum_{j=1}^{\infty} C_j^* = 0 \quad (2.70)$$

不活性 P 量体について

$$\frac{d}{dl} \left( E \frac{dC_P}{dl} \right) - \frac{d(uC_P)}{dl} + \frac{k_t}{2} \sum_{j=1}^{P-1} C_j^* C_{P-j}^* = 0 \quad (2.71)$$

ここに、E は混合拡散係数、u は流れ方向の断面平均線速度である。

反応系の密度  $\rho$ 、単位質量中の開始剤、単量体および P 量体のモル数を  $n_K$ 、 $n_M$  および  $n_P$  とすると

$$C_K = \rho n_K, \quad C_M = \rho n_M, \quad C_P = \rho n_P \quad (2.72)$$

および

$$u_i f_i = u \rho \quad (2.73)$$

ここに、 $u_i$  および  $f_i$  はそれぞれ反応原料の条件における線速度および密度である。

反応器を通じて E は一定であると仮定し、また反応進行に伴う密度変化の影響はわずかであるから  $\gamma = \rho/f_i$  の代りに平均値  $\bar{\gamma} = \bar{\rho}/\bar{f}_i$  を用い、さらに (2.73) 式を考慮して (2.72) 式を (2.69) ~ (2.71) 式に代入して変形すると次式が導かれる。

$$\frac{d^2 n_K}{dx^2} - 2M \frac{dn_K}{dx} - 2kd\theta M n_K = 0 \quad (2.69')$$

$$\frac{d^2 n_M}{dx^2} - 2M \frac{dn_M}{dx} - 2(2kd)^{1/2} \left( \frac{k_p^2 \psi}{k_t} \right)^{1/2} \bar{\gamma}^{1/2} \theta M n_K^{1/2} n_M = 0 \quad (2.70')$$

$$\frac{d^2 n_P}{dx^2} - 2M \frac{dn_P}{dx} + \frac{P-1}{\bar{\rho}} (2kd)^2 \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \psi^3 \theta M \left( \frac{n_K}{n_M} \right)^2 \left( 1 + \beta \frac{n_K^{1/2}}{\bar{\rho}^{1/2} n_M} \right)^{-P} = 0 \quad (2.71')$$

ここに

$$x = l/L, \quad M = L\bar{u}/2E, \quad \theta = L/\bar{u}$$

で、 $\bar{u}$  は密度  $\bar{\rho}$  に対する平均線速度である。

(2.69')ないし(2.71')式に対する境界条件は反応器外における流体混合は器内のそれに比べ十分弱く無視できると仮定すれば次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dn_K}{dx} \right)_{x \rightarrow 0^+} &= 2\bar{\gamma} M [(n_K)_{x \rightarrow 0^+} - n_{K_i}] \\ \left( \frac{dn_K}{dx} \right)_{x \rightarrow 1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.74)$$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dn_M}{dx} \right)_{x \rightarrow 0^+} &= 2\bar{\gamma} M [(n_M)_{x \rightarrow 0^+} - n_{M_i}] \\ \left( \frac{dn_M}{dx} \right)_{x \rightarrow 1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.75)$$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dn_p}{dx} \right)_{x \rightarrow 0^+} &= 2\bar{\gamma} M (n_p)_{x \rightarrow 0^+} \\ \left( \frac{dn_p}{dx} \right)_{x \rightarrow 1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.76)$$

ここに、 $n_{K_i}$ 、 $n_{M_i}$ は供給原料の単位質量あたりの開始剤および単量体のモル数である。

(2.69')式と(2.74)式の条件でとくと開始剤の反応器内における流れ方向の濃度分布は次式で与えられる。

$$1 - f_K = \frac{n_K}{n_{K_i}} = 2\bar{\gamma} \frac{(1+\bar{\gamma})e^{M(1+\bar{\gamma})}e^{M(1-\bar{\gamma})x} - (1-\bar{\gamma})e^{M(1-\bar{\gamma})}e^{M(1+\bar{\gamma})x}}{(1+\bar{\gamma})(2\bar{\gamma}-1+\bar{\gamma})e^{M(1+\bar{\gamma})} - (1-\bar{\gamma})(2\bar{\gamma}-1-\bar{\gamma})e^{M(1-\bar{\gamma})}} \quad (2.77)$$

ここに、 $\bar{\gamma} = [1 + (2kd\theta/M)]^{1/2}$

(2.77)式と(2.70')式に代入して(2.75)式の条件でとくと単量体の流れ方向濃度分布がえられるが方程式が非線型となるため解析解はえられない。Fig. 2.24の曲線は試行数値計算<sup>註)</sup>により

註) 次頁に。

求めた例である。なお、(2.69)式ないし(2.71)式において  $E = 0$  とおくと前報の回分重合速度式と同形となるから、ピストン流  $M = \infty$  に対する曲線は回分重合の結果より直ちに得られる。また理想的完全混合流れ  $M = 0$  においては反応系の環境は器内を通じ均一であり、反応はその環境下の均一速度で進行する。したがって、理想的完全混合反応器内および流出液中の開始剤ならびに単量体濃度は反応器における各成分の収支より簡単に次式で示される。

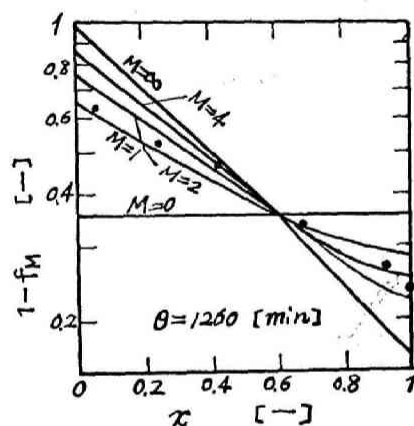
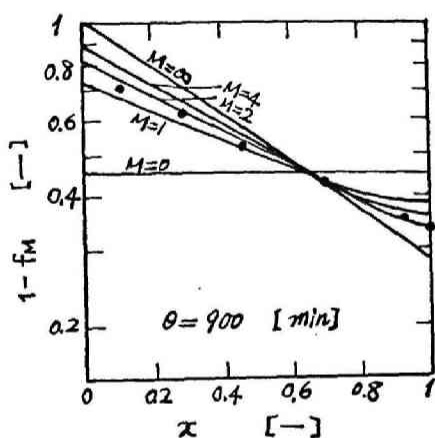
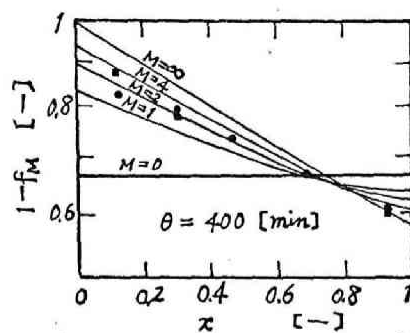
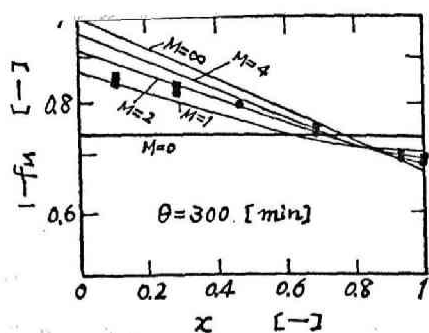
$$1 - f_k = (C_k / C_{k0}) (P_i / P) = 1 / (1 + k_d \theta) \quad (2.78)$$

$$1 - f_M = \left( \frac{C_M}{C_{M0}} \right) \left( \frac{P_i}{P} \right) = \frac{1}{1 + (2k_d)^{1/2} (k_p^2 / k_t)^{1/2} \theta C_k^{1/2}} \quad (2.79)$$

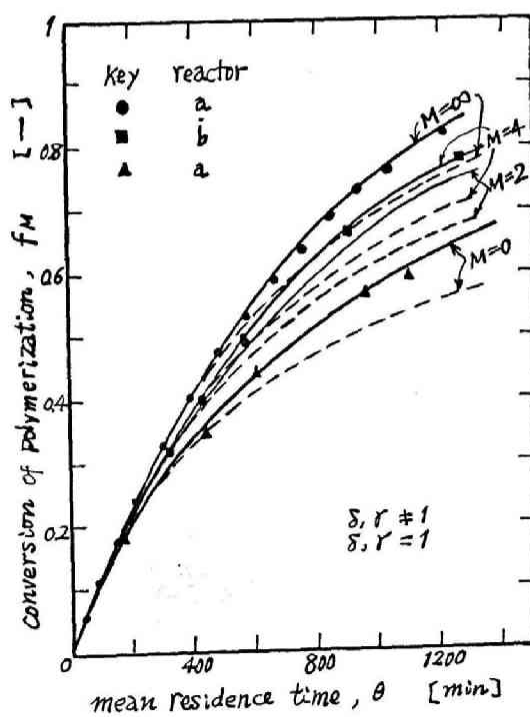
図2.24図における点は多段翼反応器(b)によって得られた実験値である。通常の液相反応に多段翼反応器を使用すると器内の反応成分の流れ方向の濃度分布は反応器を通じて一定の混合拡散係数を仮定した1次元流動の拡散模型によって近似されることが知られているが、本実験では単量体の濃度分布は一定の混合ペクレ数  $M$  を仮定した計算曲線とは厳密に一致せず、 $\alpha$  の増大、いかえれば反応の進行とともに  $M$  の値が若干増大する傾向がみられる。これは実験に用いた反応器ないし反応系に拡散模型を適用することができないことを意味するのではなく、反応の進行に伴う反応系の粘度上昇が混合拡散係数  $E$  の値を減少させるためと考えられる。また平均滞留時間  $\theta$  の異なる実験値の比較より  $\theta$  の増大 ( $U$  の減少) は  $M$  の値をわずかに減少させる傾向がある。したがって、図2.24図における実験値の厳密な解析には  $E$  に対する反応系の粘度および  $U$  の影響を知り、反応進行に伴う  $M$  の変化を考慮

---

註) 計算にあたり速度定数として前節の表2.1表2.14, 15, 19図の値を使用し、計算法としては *Runge-Kutta-Gill* 法を採用して電子計算機 KDC-1 を用いて計算した。



※2.24図 装置内の単量体の濃度分布



※2.25図 装置出口における重合収率と平均滞留時間

する必要があろうが、この範囲における $E$ に対する粘度ならびに流速の影響が十分知られていないので実測値と計算値との十分な照合はできない。

オ2.25図の実線はオ2.24図より流出液の重合転化率 $f_M$ の計算値をとり、これを $\theta$ に対して $M$ をパラメーターとして示したものである。また破線は反応進行に伴う速度定数の変化を無視して反応が一定の初期速度定数に従って進行すると仮定した計算値で、これを参考のため記した。破線と実線の比較より流体混合が激しい程自動促進効果を顕著にうけることが知られる。これはピストン流あるいは回分操作では反応が反応原料から流出液にいたるまで種々の環境下で進行し、反応の進行とともに次第に自動促進効果が現われるのに対して、完全混合槽では器内反応系の環境は均一であり、平均滞留時間がある程度以上になると供給原料は直ちに自動促進効果の大きい環境の反応液に分散されて反応が進行するため加速効果を大きくうけるためである。

オ2.25図中記号●印の点は回分実験のさいの実測値であり、これは当然ピストン流 $M=\infty$ の計算曲線に一致しているが槽型反応器(a)による流通実験の実測値▲印は完全混合流れ $M=0$ の計算曲線に、多段翼反応器(b)による流通実験の実測値■印は $M=4$ の計算曲線に沿って集まっている。多段翼反応器による実測値がほぼ一定の $M$ の計算値に沿った原因は $\theta$ の増大に伴う $u$ の減少による $M$ の減少と、 $\theta$ の増大による反応進行に伴う粘度上昇に起因する $E$ の低下の影響とが本実験の条件では丁度相殺し合い、一定攪拌速度の下で $\theta$ に無関係に $M$ の値がほぼ一定値を示したものとと思われる。

## 2.2) 平均重合度

(2.71') 式におけるオ3項は $n_k$ および $n_M$ を含みこれは $x$ の関数であるから

$$f(x) = \frac{(2k_d)^2}{2} \left( \frac{k_t}{k_p^2 4} \right) 4^3 \frac{p-1}{p} \theta \left( \frac{n_k}{n_M} \right)^2 \left( 1 + \beta \frac{n_k^{1/2}}{p^{1/2} n_M} \right)^{-p}$$

とおくと (2.71') 式は次式のように書ける。

$$\frac{d^2 n_p}{dx^2} - 2M \frac{dn_p}{dx} + 2M g(x) = 0 \quad (2.80)$$

上式を (2.76) 式の条件でとくと

$$n_p = e^{2Mx} \int_x^1 \frac{g(x)}{e^{2Mx}} dx + \int_0^x g(x) dx + \left(\frac{1}{\beta} - 1\right) \int_0^1 \frac{g(x)}{e^{2Mx}} dx \quad (2.81)$$

$n_p$  は (2.77) 式より計算される  $n_K$  およびオ 2.24 図に示した  $n_M$  に対する数値解を  $g(x)$  に代入して (2.81) 式を数値積分して求められる。この  $n_p$  を (2.62) 式に代入して、前節と同様近似計算を行なえば粘度平均重合度  $\bar{P}_\mu$  は次式で与えられる。<sup>註)</sup>

$$\begin{aligned} \bar{P}_\mu^\alpha = & \frac{\Gamma(3+\alpha) \left[ e^{2Mx} \int_x^1 \frac{2k_d^2 \psi^3}{e^{2Mx}} \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \frac{\theta}{\beta} \beta^{-(3+\alpha)} C_K^{(1-\alpha)/2} C_M^{1+\alpha} dx \right. \\ & \left. + \int_0^x 2k_d^2 \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \psi^3 \frac{\theta}{\beta} \beta^{-(3+\alpha)} C_K^{(1-\alpha)/2} C_M^{1+\alpha} dx \right]}{T(3) \left[ e^{2Mx} \int_x^1 \frac{2k_d^2 \psi^3}{e^{2Mx}} \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \frac{\theta}{\beta} \beta^{-3} C_K^{1/2} C_M dx \right. \\ & \left. + \int_0^x 2k_d^2 \left( \frac{k_t}{k_p^2 \psi} \right) \psi^3 \frac{\theta}{\beta} \beta^{-3} C_K^{1/2} C_M dx \right]} \quad (2.82) \end{aligned}$$

いま、平均滞留時間を次第に減少した極限の操作と考えるとそのときに得られる仮想的重合体の平均重合度は

$$\left( \lim_{\theta \rightarrow 0} \bar{P}_\mu \right)^\alpha = (\bar{P}_\mu)_{\theta \rightarrow 0}^\alpha \cong \frac{\Gamma(3+\alpha) C_{Mi}^{\alpha/2}}{T(3) C_{Ki}^{\alpha/2} \beta_i^\alpha} \quad (2.83)$$

で示されるから、(2.82) 式と (2.83) 式の比をとり、転化率  $f_K, f_M$  ならびに  $\gamma = P/P_i, \delta, \epsilon$  を導入して整理すると次式がえられる。

註) (2.82) 式を導入するにあたり (2.81) 式の右辺第 3 項を無視しているが、このために生ずる誤差は最大 1% 以下である。

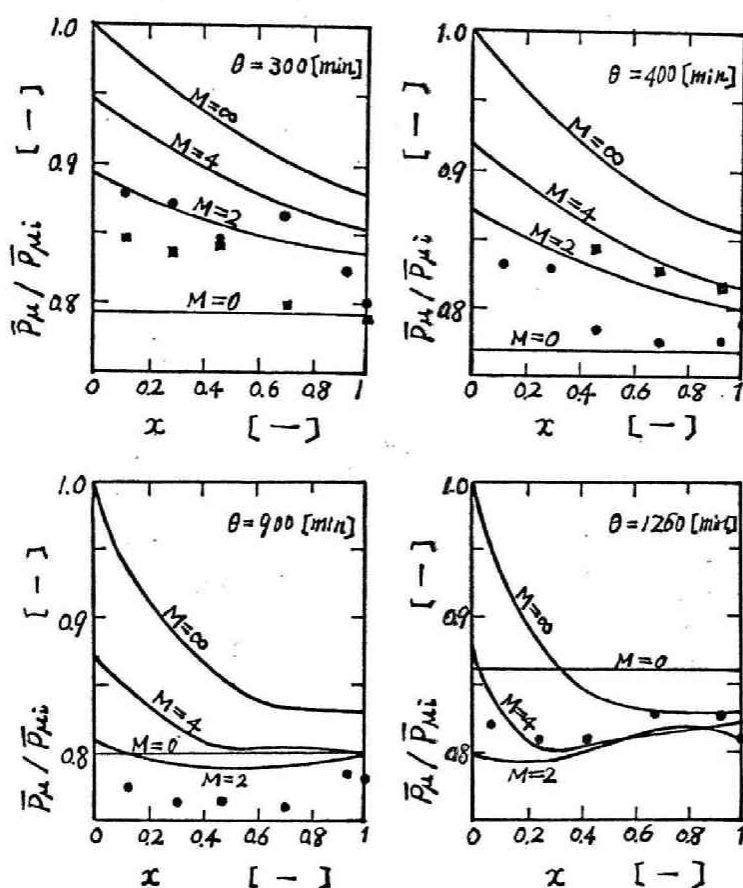
$$\left[ \frac{\bar{P}_M}{(\bar{P}_M)_{\theta \rightarrow 0}} \right]^\alpha \approx \frac{e^{2MX} \int_x^1 e^{-2MX} \epsilon^{-\alpha} (\delta \bar{\delta})^{(1+\alpha)/2} (1-f_K)^{(1-\alpha)/2} (1-f_M)^{1+\alpha} dx + \int_0^x e^{-\alpha} (\delta \bar{\delta})^{1+\alpha/2} (1-f_K)^{1-\alpha/2} (1-f_M)^{1+\alpha} dx}{e^{2MX} \int_x^1 e^{-2MX} (\delta \bar{\delta})^{1/2} (1-f_K)^{1/2} (1-f_M) dx + \int_0^x (\delta \bar{\delta})^{1/2} (1-f_K)^{1/2} (1-f_M) dx} \quad (2.84)$$

なお、本実験の条件では、 $(\bar{P}_M)_{\theta \rightarrow 0} = 250$ である。(2.84)式に前項で述べたようにして得られた  $f_K$ ,  $f_M$  および前節において示した  $\delta$ ,  $\bar{\delta}$ ,  $\epsilon$  の値を代入して数値積分すれば反応器内における流れ方向の平均重合度の変化が計算される。なお、 $M \rightarrow \infty$  に対する平均重合度は回分実験の結果より直ちに得られるし、また  $M = 0$  に対しては簡単に次式が得られる。

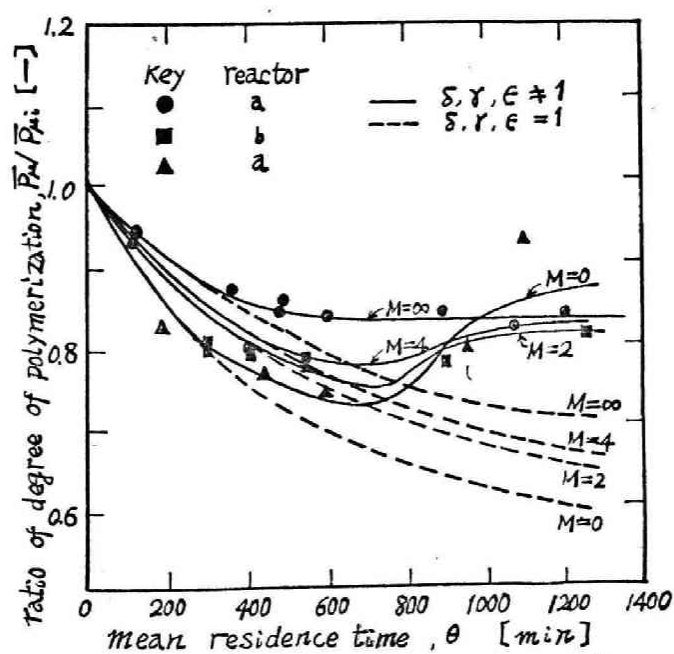
$$\frac{\bar{P}_M}{(\bar{P}_M)_{\theta \rightarrow 0}} = \frac{(\delta \bar{\delta})^{1/2} (1-f_M)}{\epsilon (1-f_K)^{1/2}} \quad (2.85)$$

オ 2.26 図は反応器 (b) による実験で得られた平均重合度の流れ方向の変化の実測値を、 $M$  を助変数として (2.84) 式で計算される値と比較して示したものである。実測値と  $M=2$  ないし 4 の計算値とは必ずしも一致しないが、この種の実験精度を考えると十分良好な一致を示しているとみとめられるし、特にその傾向的変化を十分よく表現していると考えられる。

オ 2.27 図は (2.84) 式において  $X=1$  として得られる流出液中の重合体の平均重合度と平均滞留時間の関係を示したもので図中の破線は反応進行に伴う  $\delta$ ,  $\bar{\delta}$ ,  $\epsilon$  の変化を無視して反応が一定の初期速度定数に従って起こると仮定したときの計算値、実線はこれらの速度定数の反応進行に伴う変化を考慮して計算した値である。両種の曲線を比較すると自動促進効果の影響が流体



※2.26図 装置内の平均重合度の勾配



※2.27図 装置出口における平均重合度と平均滞留時間



混合の激しい程顕著であり、その影響は重合転化率に対するよりはるかに著しい。すなわち自動促進がおこらなければ生成重合体の平均重合度は流体混合が激しい程常に小であるのに対して、自動促進効果のおこるときには平均滞留時間が大になると混合の激しい反応器を用いて得られる重合体の平均重合度がピストン流あるいは回分操作で得られるそれを越えて大となることがある。このような現象を生ずる理由は転化率の項で述べた通りであるが、転化率に対して $\delta$ の変化のみが関係するのに対して平均重合度に対しては $\delta$ のほか $\epsilon$ も関係するので自動促進効果は転化率に対するより重合度に一層大きな影響を有するものである。

オ2.27 図中記号●, ▲ および■で示した点はそれぞれ、回分実験、反応器(a)による流通実験および(b)による流通実験による実験値で、これらはそれぞれ $M=\infty$ , 0 および $\infty \sim 4$ の計算曲線に沿っている。

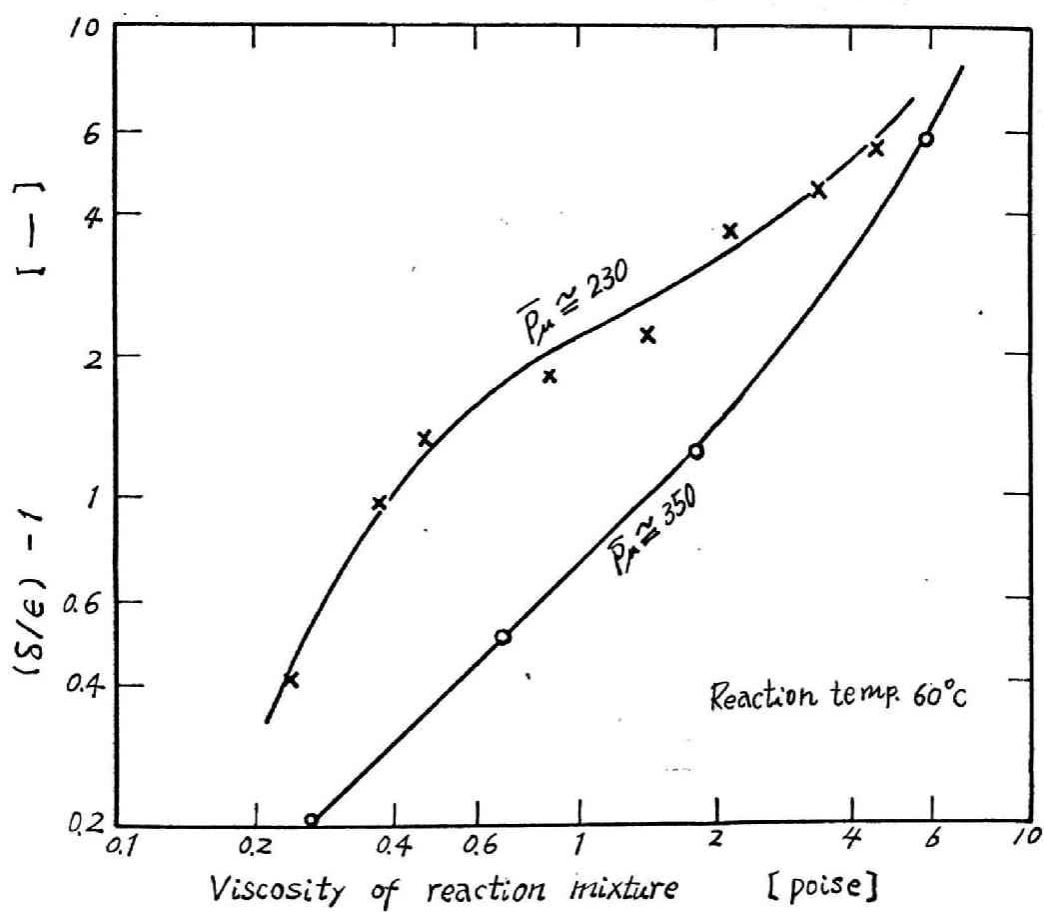
#### § 2.2.4 実験結果の考察

(2.46) 式ないし (2.48) 式の機構を仮定し諸速度定数としてオ2.1表, およびオ2.15図, オ2.19図の結果をえた。オ2.15図より明らかなように、反応系の重合体含有率がある値をこえると総括重合速度には急激な加速現象が現われ、またこのような条件においてはオ2.19図から明らかなように見掛け開始率の低下, したがって生成重合体の平均重合度の増大をとらう。このような結果は Robertson<sup>10)</sup> や西村<sup>9)</sup>の結果と傾向的に一致しているが、本研究においては $\delta$ ,  $\epsilon$ の変化は反応温度、初濃度などの反応条件には無関係に重合体含有分率のみによってほぼ規定された。オ2.1表, オ2.15 および19図の値を用いて積分計算された重合収率、平均重合度は実験の全範囲にわたって実験値と良好な一致を示すことによりその精度が確認され、また連続重合反応実験における重合収率、平均重合度が同図、表および同一の反応機構を仮定して得られた計算値とほぼ一致することから、スチ

ロールの溶液重合速度式の取扱いは反応器設計上十分適用可能である。

上述の加速効果は高粘度媒体中で停止反応速度定数  $k_{et}$  が減少するためと説明されている。高粘度媒体中での高分子ラジカルの並進拡散が停止反応速度に影響すると考えるならば、本実験の範囲では  $k_{ep}$  の値は反応進行により変化しないと考えられる<sup>(4)</sup> から  $(k_{et_i} - k_{et}) / k_{et}$  は反応系中における高分子ラジカルの拡散係数にほぼ並比例の関係にある。 (2.46) ~ (2.48) 式の反応機構が反応進行によって変化をうけないと考えるならば  $(k_{et_i} - k_{et}) / k_{et} = [(\delta/\epsilon) - 1]$  が成立し、分子拡散係数は反応系の粘度と逆比例の関係にあり、また分子の代表長とともに減少すると考えられるから、停止速度定数に高分子の並進拡散が影響するものであれば  $(\delta/\epsilon - 1)$  の値は反応系の粘度ならびに平均重合度に対して増大せねばならない。Fig. 2.28 はこの  $(\delta/\epsilon - 1)$  の値と反応系の粘度に対して点綴したものであって、 $(\delta/\epsilon - 1)$  の値は粘度と共に増大するが、 $\overline{P}_n$  の大きい程  $(\delta/\epsilon - 1)$  の値は小さい。したがってポリマーラジカルの並進拡散が支配因子となって加速効果が現われると考えるよりも、ポリマーラジカルの末端基が配引をかえるセグメント拡散あるいはその他の因子によるものと推察される。分子並進拡散が停止機構に影響すると考えるならば、連続重合反応においても、流体の混合拡散が現模の非常に小さい混合過程を含むものと考えられるから、反応速度自身に混合拡散が何らかの影響をもつことが考えられる。 しかし、セグメント拡散やラジカルのうめ込みなどが支配的因子と考えるならば、混合拡散と反応速度を分離して取扱うことが可能であろう。

いづれにせよ、本実験で求められた、 $\delta, \epsilon$  は反応液中の重合体の重量分率で一義的に規定されうるという結果は装置設計上きわめて便利なものである。 $\delta, \epsilon$  が重合体の存在量で規定されるという結果の説明は明確に得られないが、本研究の目的が反応器を設計する上の速度式であるので、 $\delta, \epsilon$  の機構上の追求はあえ



※2-28図  $k_t$  の粘度依存性

て行なわない。

## 2.3 重合反応装置の型式選定の基準

### § 2.3.1 緒 言

前述のように連続重合反応装置内の巨視的混合は反応収率および生成重合体の性状分布に顕著な影響を及ぼす。重合反応操作において、装置の容積効率の大きい装置型式を選定することはきわめて重要なことであるが同時に製品重合体に対しても良好な性状を与える型式でなければならない。さらに、選定した反応器が操作上安定であるか否かを十分考慮する必要がある。本節では上述の装置型式選定上の因子に着目して重合反応器の最適装置型式の選定の基準を明らかにする。

### § 2.3.2 重合反応装置の型式選定

#### 1. 均質な製品を得るための装置型式

樹脂の機械的強度は、同一平均分子量をもつ重合体について考えれば、全重合体のうち低重合物の占める割合が大きい程小さいといわれる。また繊維製造における紡糸にさいしては、分子量分布のするどい程良好な紡糸が可能であるともいわれる。いずれにせよ同一のモノマーからなる重合体に対して、その性状をきめる因子は重合体の平均重合度および重合度分布であって、少なくとも低分子物質を多量含まぬ重合体であることが望ましい。

さて、連続重合反応装置において生成される重合度分布は(2.19)式の  $C_p$  および  $C_{p0}^*$  に対してそれぞれの反応形式に特有な値を代入して得られるが、すでに種々例示してきたところから明らかなように一般約に  $\sum_i \mu_i p^s [1 + \lambda_i]^{-p}$  ( $s=1, 2$ ) の形式、特殊な場合としてポアソン分布もしくはその変形分布となる。 $\lambda_i$  は分布の形を決定する因子のうち最も重要な因子であり、(2.41)式から明らかなように、特殊な例を除けば、重合進行とともに変

化する因子例えば  $C_M$ ,  $\theta$  などの関数となる。

等温連続重合反応装置によって得られる重合体の多分子性は(i)一定の反応環境において活性単量体から活性P量体への伝播および活性体の停止にもとづく，反応そのものに起因する多分子性，(ii) 流入単量体が活性を得る時刻のばらつき，ならびに生長連鎖ラジカルの生長時間のばらつき，いかえれば活性を得てから停止するまでに，強制的に反応器外へ取出されることによっておこる生長時間のばらつき，(iii) 滞留時間分布と密接な関係をもつ装置内の濃度不均一に起因する重合反応環境の変化の因子が相互に干渉し合っておこるものである。

まず，重合連鎖の寿命が平均滞留時間  $\theta$  に比して十分小さい場合を考えよう。 $C_{p0}$  は (2.41') および (2.3) の両式から

$$C_{p0} = \sum_{e=1}^n \frac{k_{et}\theta}{2n} \left( \frac{R_e}{k_p C_{M,e}} \right)^2 (p-1) \alpha_e^{-p}, \quad \alpha_e = 1 + \lambda_e \equiv 1 + \frac{k_{et} g_e}{k_p C_{M,e}}$$

で与えられるから，重合度分布曲線は  $p^s (1+\lambda)^{-p}$  型の分布を示す。この場合多分子性の因子 (i) は重合反応が  $\lambda_e =$  一定の反応環境下で進行する系に対して，重合度分布を一義的に規定し，因子 (iii) は  $\lambda_e$  が重合反応進行途上において，単量体濃度  $C_M$  や  $g_e$  の変化によって種々異なった値をとる過程に相等する。因子 (ii) は連鎖生長時間が  $\theta$  に比べて十分小さいことから多分子性の問題に対して重要な因子とはなりえない。さて，完全混合反応器では反応環境が一定に保たれるから因子 (i) のみによって重合度分布は決定されるが，不完全混合流れもしくは押出流れの反応器においては  $\lambda_e$  が反応の進行とともに変化するから， $\theta =$  一定もしくは  $f_M =$  一定の操作においては，完全混合反応器による重合体の重合度分布は，押出し流れ反応器によるそれに比べ十分するどく，均質な重合体を得られるはずである。しかし  $n \rightarrow \infty$  すなわち押出流れ反応器に対しても (2.16)，(2.59) 両式によって明らかなごとく，重合度分布関数は  $p^s (1+\lambda)^{-p}$  型で表わされ，完全混合

槽による重合体の重合度分布と同一型式である。オ2.3図(c)の平均重合度一定の操作における重合度分布を比較すれば、混合による分布のばらつきの変化は小さく、反応環境不均一による重合度のばらつきは一定平均重合度の条件では反応そのものの多分子性の現象に近似的に帰納されよう。また、オ2.27図のスチロールの連続重合において、平均重合度は平均滞留時間の増大とともに最初は減少し、ある $\theta$ の値をこえると増大する。たとえば $M=0$ すなわち完全混合槽について考えるならば同一の平均重合度に対応する平均滞留時間は二回存在するが、両平均滞留時間で操作してえられた重合体の重合度分布は理論的に同一である。自動促進効果が顕著である場合には同一の平均重合度を与える製品について比較すると、押出流れ反応器によってえられた重合体は完全混合反応器による重合体に比べて、低分子量から高分子量に至る不均一な分布を示すであろうが、完全混合反応器と押出し流れ反応器に対する根本的な分布の型式の差は存在しない。

次に連鎖寿命が平均滞留時間に対比的な場合は、装置内の混合が緩慢な場合の重合度分布の計算が困難であるので一般的な傾向を把握することはできない。しかし、オ2.6図をみれば明らかなように、反応環境の変化は連鎖寿命が平均滞留時間に比べて十分小さい場合に比較して、生成重合体の分布の中に大きく影響する。同図(b)の $n=1$ の破線は $n=3$ の実線と同一の平均重合度をもつように $n=1$ の反応器を操作したさいに生成する重合体の分布を示したもので、低分子物質は $n$ の大なる程多量生成する。

更に連鎖寿命が平均滞留時間に比べ十分大きくなると、重合体の多分子性に影響する因子のすべてが大きく関与する。完全混合槽で操作する場合反応環境が一定に保たれても単量体が活性を得る時刻のばらつき、活性分子の生長時間のばらつきがそのまま生成重合体の多分子性に影響する。

また押出し流れ反応器において、滞留時間の均一性は保たれても、単量体が活性をうる時刻のばらつきは常に存在する。したがって

完全混合反応器、押出流れ反応器のいずれの反応器によって生成した重合体がより均質であるかは反応機構、反応条件等をよくみあわせて考えねばならぬ。反応機構が  $R_e = -$ 一定もしくは  $R_e = k_t C_M$  の条件では(2.38')によって明らかのように、押出流れ反応器においてはポアッソン分布の変形分布となり、一方混合流れ反応器では  $\lambda_e = \tau / k_p \theta C_{Me}$  となり、連鎖寿命が平均滞留時間に比べて十分小さい反応系の  $\lambda_e$  と同様の形式となる。したがって押出し流れ反応器の分布と混合流れ反応器の分布とは根本的にことなる形式となる。オ2.8図鎖線は、 $n=2$  の反応器で生成した重合体の平均重合度と同一の平均重合度を与える条件の下で  $n=1$  の反応器を操作したさいに生成する重合体の重合度分布で、分布の中は  $n=2$  のそれとはほとんど変らない。しかし、 $n=\infty$  の反応器によって生成した重合体の平均重合度と同一の平均重合度をうるように  $n=1$  の反応器を操作したさいに生成する重合体の重合度分布は  $n=\infty$  の分布に比し分布の巾はるかに大きい。

$k_t \rightarrow 0$  もしくは  $k_t \approx 0$  の反応に対しては、前述のように押出し流れ反応器が最も均質な分布を与えるが、押し出し流れ反応器もしくはそれに近い反応器が使用不可能な場合は完全混合反応器を用いればよく、中間の混合状態の反応器を使用することは重合体製品の均質性の面からはこのましくない。開始反応が反応器入口近傍においてのみおこる反応では、押し出し流れ反応器によって操作されるならば多分子性の因子のうち(ii),(iii)の因子は明らかに無視され、極めて均一な重合体が得られることは明らかである。しかし、この反応を完全混合反応器で操作する場合は滞留時間分布の不均一性から  $p(1+\lambda_e)^{-1}$  型の分布に変わり、不均一な重合体をうる。

以上総括すると、連鎖寿命が平均滞留時間に比して十分小さい場合、生成重合体の重合度分布に対して反応装置の型式はそれほど大きい因子ではない。しかし自<sup>と</sup>動促進効果が顕著に表われる反応に対しては、完全混合型反応器が最も重合度分布の巾の小さい製

品とすることができる。次に連鎖寿命が平均滞留時間に対して、対比的ではあるが、連鎖寿命が比較的小さい場合には、完全混合反応器によって生成した重合体が混合は比較的はげしい反応器によるそれに比し均質である。更に連鎖寿命が非常に長い反応系に対しては、一般に押出し流れ反応器が最も均質な製品を得やすいが、押出し流れ反応器もしくはそれに近い反応器が何らかの理由で適当でない場合は、完全混合反応器を用いればよい。

## 2. 反応器の容積効率および生成重合体の平均重合度を

### 大きくするための装置型式

重合反応操作においては経験的にしばしば二段型反応器が使用される。これは、反応操作のしやすさという面に主眼があるだけでなく、高反応収率、高重合度の重合体を得ることに主眼がある。

一般に、反応速度 $r$ が反応進行の尺度—反応率 $f$ —に対して一義的関係をもつ反応に対しては、希望する反応率 $f_0$ をうるに要する時間は次式で与えられる。

$$\theta = - \int_{C_i}^C \frac{dc}{r(c)} = \int_0^{f_0} \frac{C_i}{r} df \quad (2.86)$$

ここに、 $C_i$  は反応器流入前の原料液中の着目反応成分の濃度である。上式は通常管型反応器の容積決定に用いられる式であるが、上式中の反応速度 $r$ は装置内における反応環境の関数であるから、反応器内の反応環境分布を考慮すれば(2.86)式は管型に限定せずあらゆる混合型式の流通反応器の容積決定に使用できよう。たとえば(2.86)式を完全混合反応器に適用すると、反応は排出反応液の反応環境と同一の一定環境下で進行するから反応速度 $r$ は一定値 $r_0$ となり、(2.86)式の積分外へ出る。したがって

$$\theta = \frac{C_i}{r_0} f_0 \quad (2.86')$$

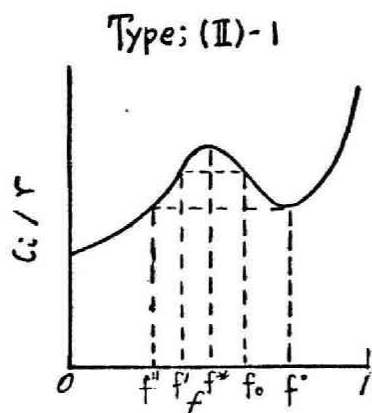
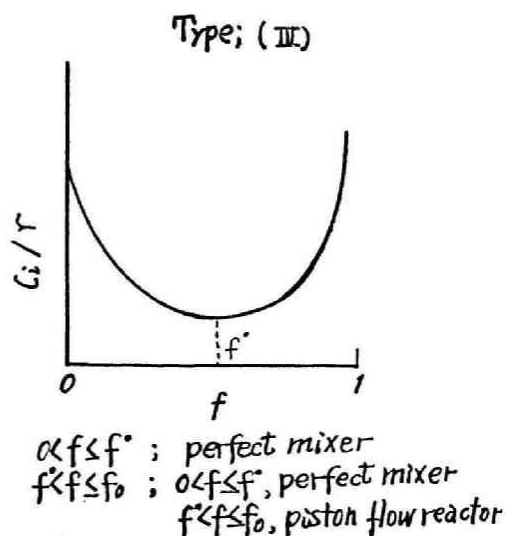
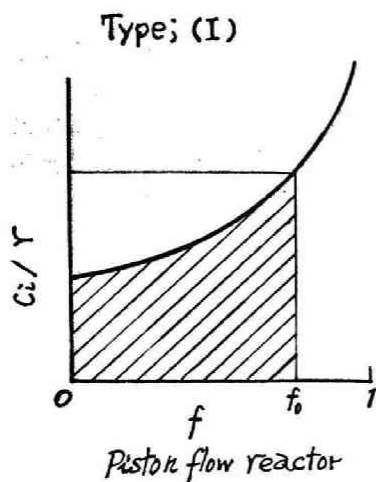


$1/r$  が反応器容積を決定する最大の要因である。

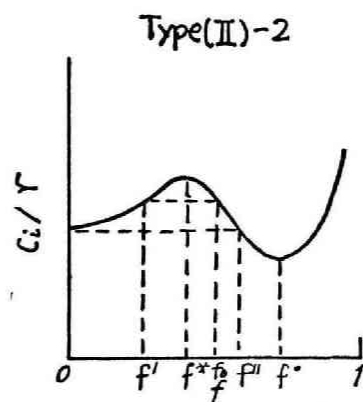
さて、反応速度が反応収率に対して一義的関係をもつ反応では回分式反応においてえられた反応速度の逆数と反応収率  $f$  との間関係はオ 2.29 図の 4 型式に大きく分類されよう。

押出し流れ反応器においては反応収率  $f_0$  を得るに要する時間はオ 2.29 図の型式 I に示すように  $C_i/r$  対  $f$  の曲線の下側の斜線でおおわれた面積で与えられ、完全混合反応器では  $f_0$  に対応する  $C_i/r_0$  と  $f_0$  の積で与える面積で与えられることは (2.86), (2.86') 両式によって明らかである。図より明らかなように、型式 I の反応に対しては押出し流れ反応器が装置の容積効率が最も高い。反応型式が (II) - 1 の場合、 $C_i/r$  の極大値を与える反応率を  $f^*$ 、極小値を与える反応率を  $f'$  とすれば、 $f_0 < f^*$  の範囲で押出し流れ反応器、 $f^* < f_0 < f'$  では  $f_0$  に対応する  $C_i/r$  と同じ値を与える  $f_0$  より小さい反応率  $f'$  まで押出し流れ反応器ついで  $f'$  から  $f_0$  まで完全混合反応器の二段型直列反応器が最も容積効率が大きい。さらに  $f_0 > f'$  であれば、全く同様にして初段押出し流れ反応器、次段完全混合反応器、終段押出し流れ反応器の三段直列型反応器が最も容積効率が大きい。以下全く同様に考えて、それぞれの反応型式に対して容積効率を最大にする反応器型式を同図の下部に示した。

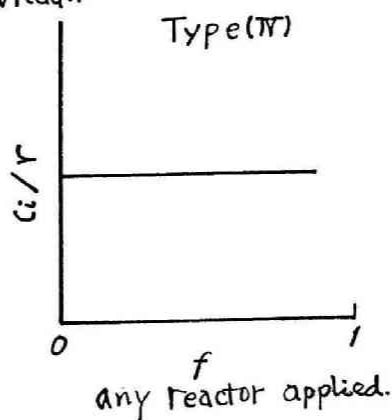
さて、§ 2.2 の反応機構 (2.1), (2.2), (2.3) 式に対して、活性体の寿命が平均滞留時間に比して小さい場合は  $C_i/r$  対  $f$  の曲線はオ 2.29 図 I の型式となり、押出し流れ反応器が最も効率がよい。連鎖寿命が平均滞留時間に比して小さくない場合は、反応速度は単量体の重合率  $f_M$  の他全活性体濃度の関数となる。全活性体濃度は反応器の形式と反応収率  $f_M$  によって変化するから、この場合は反応速度が  $f_M$  によって一義的に規定されない。しかし、反応速度の型式はオ 2.29 図型式 III の反応と同様の型式を示すから完全混合反応器と押出し流れ反応器の組合せ反応器が装置効率の観点からは適当である。



$f_0 \leq f^*$ ; piston flow reactor  
 $f' \leq f_0 \leq f$ ;  $0 < f \leq f'$ , piston flow reactor  
 $f' < f \leq f_0$ , perfect mixer  
 $f^* \leq f_0$ ;  $0 < f \leq f'$ , piston flow reactor  
 $f' < f \leq f^*$ , perfect mixer  
 $f' < f \leq f_0$ , piston flow reactor



$f_0 \leq f^*$ ; piston flow reactor  
 $f^* \leq f_0 \leq f''$ ;  $0 < f \leq f'$ , piston flow reactor  
 $f' < f \leq f_0$ , perfect mixer  
 $f'' < f_0 \leq f^*$ ; perfect mixer  
 $f^* < f_0$ ;  $0 < f \leq f'$ , perfect mixer  
 $f' < f \leq f_0$ , piston flow reactor



次にスチロールの重合の実験結果を基にして、最適重合反応器型式について考えよう。

スチロールのラジカル重合においては連鎖寿命は平均滞留時間に比して十分小さいが、反応の進行とともに自動促進効果が現われるので、(2.1), (2.2), (2.3) 式の反応型式の連鎖寿命が短い場合と同じ反応器型式が最適とはいいがたい。(2.56) 式より無次元化された反応速度は反応の環境  $(1-f_M)$ ,  $(1-f_K)^{1/2}$  に規定された値をとる。

$$\frac{(df_M/dt)}{(df_M/dt)_i} = (\delta\delta)^{1/2} (1-f_K)^{1/2} (1-f_M) \quad (2.56)$$

この場合は反応速度は重合収率  $f_M$  によって一義的に規定されず、開始剤未反応率に影響をうける。したがって、押出し流れ反応器に対して希望する反応収率  $f_{M0}$  をうるに要する時間は

$$\int_0^{f_{M0}} \frac{C_i}{r} df_M = \int_0^{f_{M0}} C_i \left( \frac{dt}{df_M} \right) df_M = \int_0^{f_{M0}} \frac{C_i (dt/df_M)_i}{(\delta\delta)^{1/2} (1-f_K)_{M \rightarrow \infty}^{1/2} (1-f_M)} df_M \quad (2.87)$$

また、押出し流れ反応器に対しては

$$\frac{C_i}{r_0} f_{M0} = \frac{f_{M0}}{(\delta\delta)_0^{1/2} (1-f_{K0})_{M \rightarrow 0}^{1/2} (1-f_{M0})} \quad (2.88)$$

ここに、 $(1-f_K)_{M \rightarrow \infty}^{1/2}$  は押出し流れ反応器における開始剤の未反応率の  $1/2$  乗を意味し、(2.52) 式から計算される。また、 $(1-f_K)_{M \rightarrow 0}^{1/2}$  は完全混合反応器において反応収率  $f_M = f_{M0}$  をうるに要する平均滞留時間に対応する開始剤未反応率の平方根であって (2.78) 式から計算される。又 2.30 図は図中の条件で、 $\alpha 2, 14, 15$  図の  $(\delta\delta)^{1/2}$  の値を用いて計算された  $[1/(\delta\delta)^{1/2} (1-f_K)^{1/2} (1-f_M)]$  対  $f_M$  の関係を示す図である。 $M \rightarrow 0$  と  $M \rightarrow \infty$  の曲線とは一致しないが、この差は小さく、前述の関係を適用して考えることにする。図中曲線 1 は自動促進効果の比較的小さい条件で

あり、 $f_M$  の全範囲にわたって押出し流れ反応器が装置の容積効率の点でよい。一方反応原料中の単量体濃度  $C_{Mi}$  が大きくなると反応速度の逆数と  $f_M$  の関係は図 2.29 の型式 II-1 となる。さらに、 $C_{Mi}$  が大となり塊状重合に近い条件となると型式 II-2 と同一の型式となる。希望重合収率  $f_{M0}$  が 1 に近い場合、 $C_{Mi} = 6.9$  (g-moles/liter) に対しては重合収率約 38% まで押出し流れ反応器、38% から 62% まで完全混合反応器、62% 以上では押出し流れ反応器の三段型反応器の容積効率が最大である。

$C_{Mi} = 8.3$  (g-moles/liter) の塊状重合では、反応率 80% 近くまで完全混合反応器、それ以上の範囲に対して押出し流れ反応器を用いる二段型を採用すると容積効率は最大となる。

つぎに、生成重合体の平均重合度について考える。反応進行途上のある反応環境において微小時間内に生成する重合体の平均重合度を  $\bar{P}$  とすると、 $f_M = 0$  から  $f_{M0}$  の間に生成する重合体の平均重合度  $\bar{P}_m$  は次式で与えられる。

$$\bar{P}_m = \int_0^{f_{M0}} \bar{P} df_M / f_{M0} \quad (2.89)$$

$\bar{P}$  は反応率  $f_M$  における環境において生成する重合体の平均重合度であるから (2.85) 式と同様に

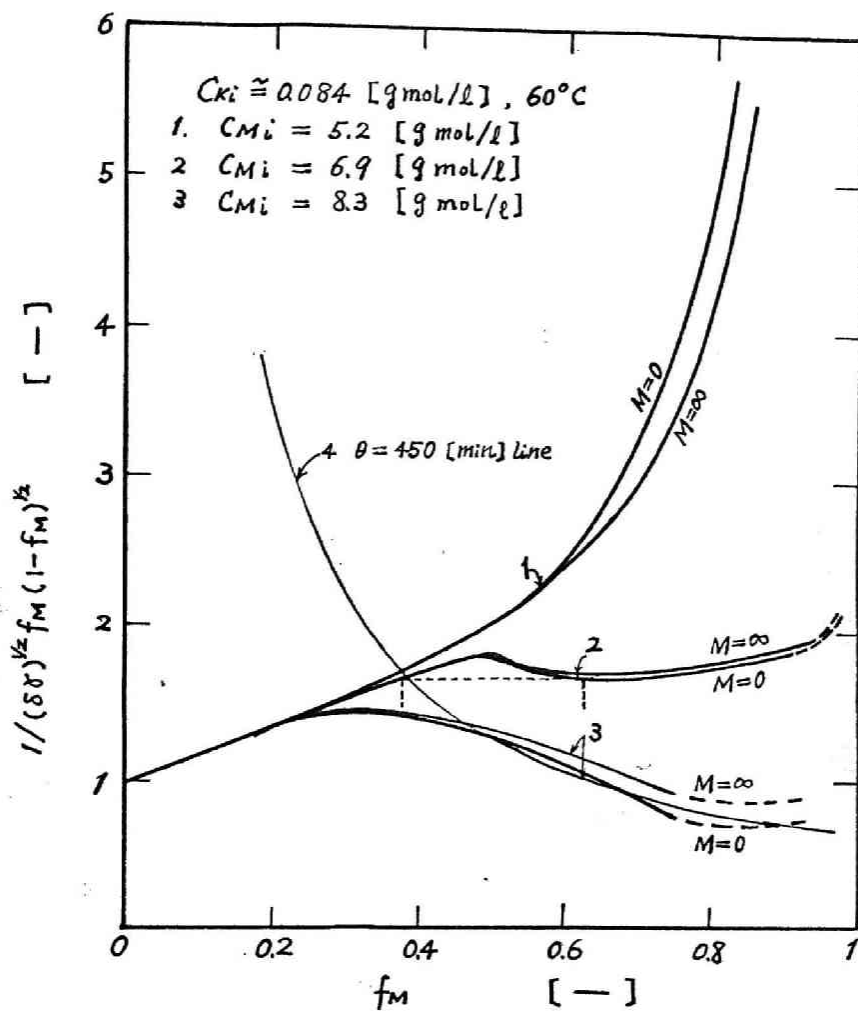
$$\bar{P} / \bar{P}_i = (88)^{1/2} (1 - f_M) / \epsilon (1 - f_K)^{1/2} \quad (2.85')$$

したがって、押出し流れ反応器によって得られた重合体の平均重合度は

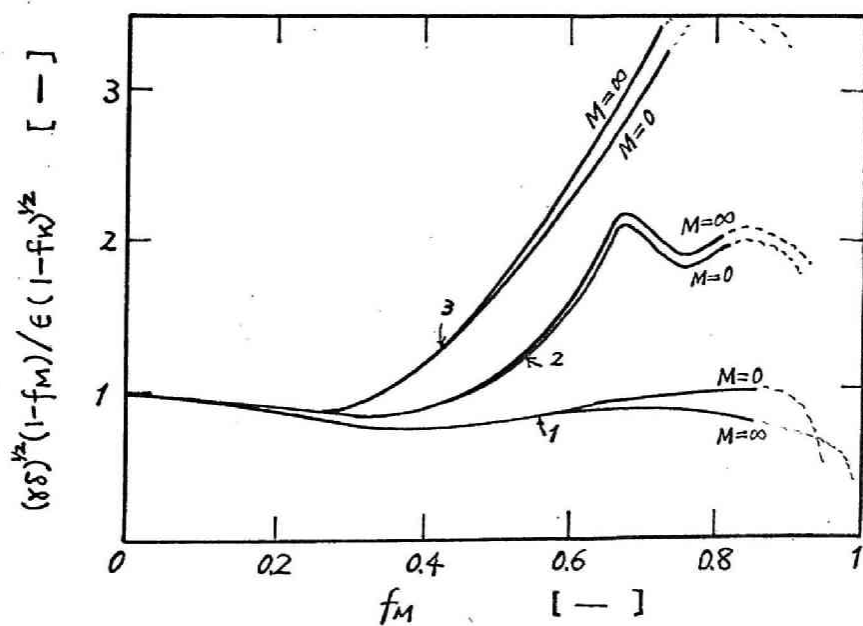
$$\frac{\bar{P}_m}{\bar{P}_i} = \int_0^{f_{M0}} \frac{(88)^{1/2} (1 - f_M)}{\epsilon (1 - f_K)^{1/2}_{M \rightarrow \infty}} df_M / f_{M0} \quad (2.90)$$

完全混合反応器により生成する重合体の平均重合度は

$$\frac{\bar{P}_m}{\bar{P}_i} = \frac{(88)^{1/2} (1 - f_{M0}) f_{M0}}{\epsilon (1 - f_{K0})^{1/2}_{M \rightarrow 0} f_{M0}} \quad (2.91)$$



※2.30図 スチロールの重合の反応型式



※2.31図 スチロールの重合の平均重合度の型式

完全混合反応器，押出し流れ反応器の直列反応器によって生成した重合体の平均重合度は (2.89) 式より明らかに

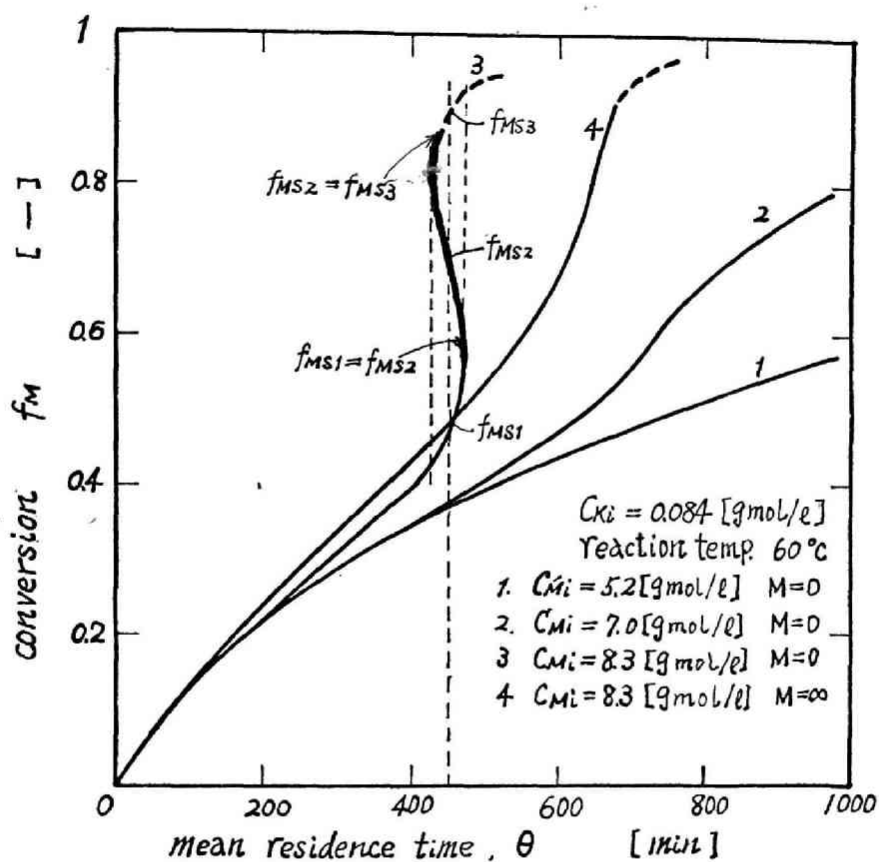
$$\frac{\bar{P}_m}{P_i} = \frac{\sum_j (\Delta f_m)_j \left[ (\delta\delta)^{1/2} (1-f_m)/\epsilon (1-f_k)^{1/2} \right]_{f_m \rightarrow 0} + \sum_k \left[ \frac{(\delta\delta)^{1/2} (1-f_m)}{\epsilon (1-f_k)^{1/2}} \right]_{f_m \rightarrow \infty} df_m}{f_{m0}} \quad (2.92)$$

上式において， $j$  は完全混合反応器の数， $k$  は押出し流れ反応器の数を示す。

オ 2.31 図はオ 2.30 図と同一条件における  $(\delta\delta)^{1/2} (1-f_m)/\epsilon (1-f_k)^{1/2}$  と  $f_m$  の関係を示す図であって，生成重合体の平均重合度を最大にする反応器型式を容易に求めることができる。 $f_{m0}$  が 1 に近い場合を考えるならば， $C_{M_i} = 5.2 \text{ (g moles/liter)}$  に対して，重合収率 80 数%まで完全混合反応器，ついで 80 数%以上に対して押出し流れ反応器を使用すれば生成重合体の平均重合度はほぼ最大となる。  $C_{M_i} = 6.9 \text{ (g moles/liter)}$  に対しても同様にして完全混合槽と押出し流れ反応器の多段型直列反応器が最も平均重合度を高くとれる。塊状重合の条件である  $C_{M_i} = 8.3 \text{ (g moles/liter)}$  に対しては高重合収率まで完全混合槽，以後押出し流れ反応器の二段型反応器が生成重合体の平均重合度を最大にするには適当である。

### 3. 安定な反応器型式

平均滞留時間  $\theta$  に対応する完全混合反応器の定常操作反応率は，(2.86') 式の  $\theta$  にある設定値を代入して得られる二変数  $f$ ， $C_i/r$  からなる双曲線とオ 2.29 図の  $C_i/r$  対  $f_m$  の曲線の交点で与えられる。この双曲線を変形して， $[(dt/df_m)/(dt/df_m)_i] \cdot f_{m0} = \theta/(dt/df_m)_i$ ， $\theta = 450 \text{ [min]}$  の双曲線とオ 2.30 図に示した (曲線 4)。曲線 (3) との交点は 3 点存在し，したがって定常操作反応率は 3 個存在する。この関係を  $f_m$  対  $\theta$  の関係に書きなおすとオ 2.32 図がえられる。反応原料中の濃度  $C_{M_i} = 5.2, 6.9 \text{ [g moles/liter]}$  に対しては，重合収率と平均滞留時間との間



※ 2.32 図 重合収率と平均滞留時間

には一義的関係がある。しかし、塊状重合の条件下では重合収率は平均滞留時間に対し一義的関係をもたない範囲が存在する。また、3操作定常点の範囲で、わずかの平均滞留時間の増減で、重合収率がいかに大きく増大したり、減少したりすることがある。この現象は *Hearden*<sup>6)</sup> の解析により断熱反応器の操作においてもみとめられる。塊状重合においてみられるこの3操作定常点の性質について考察しよう。

平均滞留時間一定の操作において、重合収率もしくは開始剤濃度が何らかの原因で変化し、この後の定常操作で重合収率、開始剤濃度がある定常操作点に収斂する変化の経路を考える。この場合、非定常状態下の単量体、開始剤の完全混合反応器のまわりの物質収支をとると次式が得られる。

$$\frac{d\phi_M}{d(t/\theta)} = 1 - \phi_M - \theta (k_p^2 \phi / k_t)^{1/2}_i (\gamma \delta)^{1/2} C_{Ki}^{1/2} \phi_M \phi_K (2kd)^{1/2} \quad (2.93)$$

$$\frac{d\phi_K}{d(t/\theta)} = 1 - \phi_K - \theta kd \phi_K \quad (2.94)$$

ここに、 $\phi_M = P_i C_M / C_{Mi} P$ 、 $\phi_K = P_i C_K / C_{Ki} P$  である。いま、塊状重合を考えているから流入反応原液はほとんど単量体からなり反応器に供給される単量体の供給速度は一定で、反応器内の反応液はすべてスチレンもしくはポリスチレンからなると考えてよいから  $\phi_M$  はスチレンの未反応率に等しい。

$\phi_K$  が平均滞留時間  $\theta$  における定常操作の値  $\phi_{KS}$  に等しく、単量体の未反応率が何らかの原因で  $\phi_M^*$  になった場合を考える。このとき(2.93)式を変形すると、

$$t/\theta = - \int_{\phi_M^*}^{\phi_M^*} \frac{d\phi_M}{1 - \phi_M - \theta (k_p^2 \phi / k_t)^{1/2}_i (\gamma \delta)^{1/2} C_{Ki}^{1/2} \phi_M \phi_{KS} (2kd)^{1/2}} \quad (2.95)$$

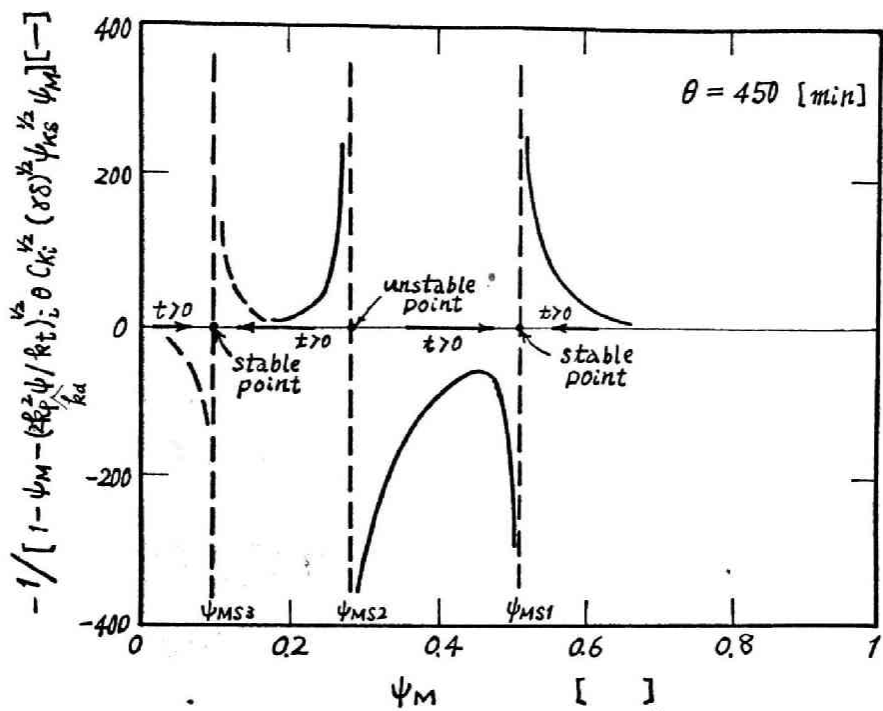
右辺の積分の内の項を  $\phi_M$  に対して点綴したものが図2.33図であり、計算にあたって条件は図2.30図の条件3および  $\theta = 4.50$



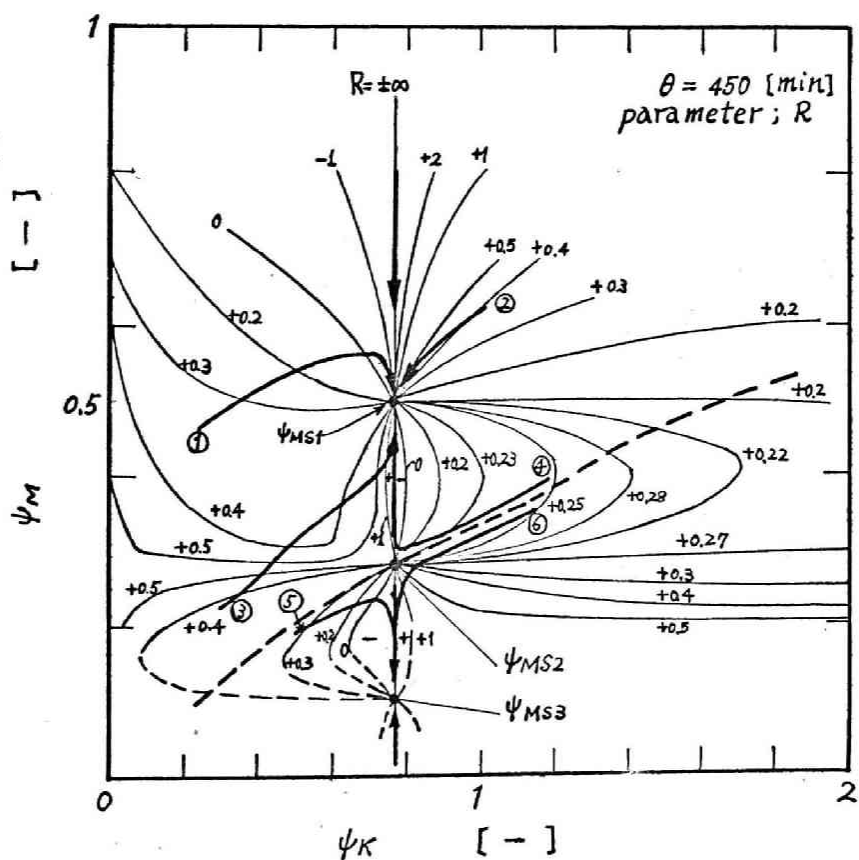
[min] を用いている。経過時間は常に正でなければならぬから、定常点  $\psi_{MS1}$  より  $\psi_M^*$  が大の値から定常点へ収斂する場合  $\psi_M$  は  $\psi_{MS1}$  の方向へ移行せねばならぬ。 $\psi_{MS2} < \psi_M^* < \psi_{MS1}$  のある  $\psi_M^*$  から定常点へ移行する場合は、移行する方向が  $\psi_{MS1}$  に向う方向で  $\psi$  は正となる。同様  $\psi_{MS2} > \psi_M^*$  のはんいに  $\psi_M^*$  が存在するならば収斂する方向は  $\psi_{MS3}$  に向う方向である。したがって  $\psi_{MS2}$  は不安定操作点、 $\psi_{MS1}$ 、および  $\psi_{MS3}$  は安定操作点である。つぎに図 2.32 図において  $\theta = 470$  [min] と  $f_M$  対  $\theta$  の曲線とは、1 個の交点と 1 個の接点をもつが、この場合  $\psi_{MS2}$  が  $\psi_{MS1}$  に一致したと考えればよい。したがって、重合収率が 50 % 以下の点から定常操作されると収率 50 % に収斂するが、50 % 以上の点から定常操作される場合は 50 % には収斂せず高重合収率の定常操作点に収斂する。 $\theta = 425$  [min] の操作においてはこれと全く逆の現象が期待される。したがって、曲線の太い部分が不安定操作線となる。上述の事項は  $\psi_K$  が定常点に保たれる場合であるが、実際の操作では開始剤濃度に対しても変動がみとめられよう。この場合 (2.93)、(2.94) 式の連立微分方程式を種々の条件で数値計算すればよいが、一般的な傾向を把握するにはばう大な計算を要する。いま両式の比をとると

$$\frac{d\psi_M}{d\psi_K} = \frac{1 - \psi_M - \theta (k_p^2 \psi / k_t)_i^{1/2} C_{K_i}^{1/2} (\delta \delta)^{1/2} \psi_M \psi_K^{1/2} \psi}{1 - \psi_K - k_d \theta \psi_K} \equiv R \quad (2.96)$$

$R$  は反応環境  $\psi_M$ ,  $\psi_K$  における  $\psi_K$  の微小変化に対する  $\psi_M$  の変化の割合を示すもので、 $\psi_M$  と  $\psi_K$  の直角座標平面においては  $R$  は点  $(\psi_K, \psi_M)$  における定常操作点への変化の方向を示す。 $R =$  一定の軌跡を同座標面に画けば、操作始点  $(\psi_K^*, \psi_M^*)$  から  $R$  の方向の変化軌跡を近似的に画くことができる。このさい変化の方向は (2.94) 式から明らかなように定常操作の  $\psi_{KS}$  に近づく方向にある。図 2.34 図は図 2.30 図の条件 3、 $\theta = 450$  [min] における  $R =$  一定の軌跡を  $(\psi_K, \psi_M)$  平面上にえがいたものである。



※2.33図 1変数における安定性



※2.34図 2変数における安定性

操作始点が①～④にある場合は太線の軌跡をえがいて定常操作点  $\psi_{MS1}$  に近づく。⑤～⑥の始点に対しては同様定常操作点  $\psi_{MS3}$  に近づく。単量体濃度が定常操作点  $\psi_{MS1}$  に保たれた場合においても、 $\psi_K$  が約 1.7 以上となるような外乱がおこれば定常操作点は  $\psi_{MS3}$  に移行する。同様に、単量体濃度が定常操作点  $\psi_{MS3}$  の近傍にある場合でも、槽内の開始剤濃度が減少すると  $\psi_{MS3}$  の操作点にもとらず  $\psi_{MS1}$  の操作点に収斂する場合がある。この臨界値を示す曲線が図中の破線であって、図上破線の上部では定常安定操作点は  $\psi_{MS1}$  であり、下部では定常操作点は  $\psi_{MS3}$  である。このようにオ 1, 3 の安定操作点でも条件によっては安定、不安定操作点となる場合がある。さらに、いかなる場合においても不安定となるオ 2 の操作定常点は常にオ 1, 3 の操作安定点の間に存在し、ある所定の定常操作からはづれても元の定常操作にもどしさえすればオ 1 もしくはオ 3 の安定定常操作点に収斂する性質をもつ。押出し流れ反応器においては、ある所定反応収率に至らしめる所要時間は  $C_{i0}$  対  $f_M$  の曲線の下部の面積で与えられるから、ある平均滞留時間に対して重合収率は必ず一義的に決定される。この意味で、押出し流れ反応器は不安定、安定領域は存在せず、安定な反応器型式といわねばならない。しかしながら押出し流れ反応器は反応速度が非常に大きくなる要因をより多くもつとおもわれる。オ 2, 3 図の曲線 4 は曲線 3 の完全混合槽の条件で操作された等温押出し流れ反応器による重合収率対平均滞留時間の関係であって反応時間 600 ～ 650 分で反応速度は非常に大きい値を示す。したがって、押出し流れ反応器で反応時間が 600 ～ 650 分に相等する反応器位置においては、伝熱速度をきわめて大きくとらないと反応は暴走する。

さて、塊状重合反応と完全混合反応器で操作する場合、(2.93) 式の左辺が零となる定常操作では次式が成立する。

$$[C_{K1}(2k_{p4}/k_t)_i^{1/2}] \theta \psi_K^{1/2} = \frac{1 - \psi_M}{(\delta\delta)^{1/2} \psi_M} \quad (2.97)$$

上式の右辺は  $\varphi_M$  換言すれば  $f_M$  のみの関数であって、重合収率 40 数% から 90 数% までの範囲で同一の  $[1 - \varphi_M / (2\delta)]^{1/2} \varphi_M$  の値に対して  $f_M$  は 2 個以上の異なった値をとらう。

一方 (2.97) 式の左辺中の平均滞留時間の関数  $\theta \varphi_k^{1/2}$  は  $\theta$  に対して 1 対 1 の対応関係しかもたない。したがって、反応温度をいかにかえても、所定反応率に達する平均滞留時間はことなるが、不安定点は上述の範囲に存在する。また、開始剤をかえた場合においても、(2.97) 式は同様に成立すると考えられるから、オ 2.32 図と同一の重合収率の範囲で安定、不安定点をもち領域は存在し、安定不安定領域は不可避免の問題である。

一般の低分子反応では上述の安定不安定領域をさければよいが、重合反応においては反応液中の高分子物の重量分率が増すと反応液の粘度は急増するから、オ 2.32 図のオ 3 安定定常操作点  $f_{MS3}$  以上の重合収率を与える  $\theta$  の値よりも大きく、かつ  $\theta$  によって重合収率が一義的に規定される範囲で、完全混合槽と操作することは不可能に近い。したがってスチレンの塊状重合にさいしては、完全混合反応器で重合操作を行なう場合は、その反応器で得られる重合収率を 40 % 以下におさえねばならぬ。<sup>5)</sup> この問題をさける最も効果的な方法は反応液と不活性物質で希釈することである。

以上反応装置選定の基準 (i) 生成重合体の重合度分布の巾を最もせまくするための基準 (ii) 装置の容積効率を最大にする反応器の選定 (iii) 平均重合度を最大にする反応器の選定 (iv) 反応器操作上安定な反応器で暴走のおこらない反応器の選定等を十分考慮して最適反応装置を選定することが望ましい。

---

註) 既往のスチレンの塊状重合の反応装置は二段型反応器を用いている。そのほとんどが初段反応器として完全混合反応器を使用しているが、この反応器における反応率は 35 ~ 45 % に<sup>5)</sup>とどめている。

## 結 言

本章では流系反応装置内で複雑な反応である重合反応が進行する系に対して、装置内の巨視的混合が反応収率、生成重合体の性状に及ぼす影響を明らかにし、ついでラジカル重合のうちで最も化学的に反応機作のよく研究されているスチレンの重合反応を取上げ、実験的研究を行なった。

巨視的混合の影響は取扱っている反応系の機作によって大きく異なるから、まず反応系の連鎖寿命の大小、反応機構を十分考慮せねばならない。さらに、この反応機作を十分考慮して反応器設計の立場に立った反応速度式を導入せねばならない。

この点に注目して、まずスチレンの重合速度を求め、得られた速度式を適用して連続重合反応と解析し、速度式の妥当性を確かめ、急激な粘度上昇に付加しておこる自動増進<sup>自己増進</sup>の効果を明らかにした。

さらに、連続重合反応の理論的、実験的解析の結果をもとにして、従来経験的に採用されてきた多段型反応器の特性を把握し、製品の品質、装置の容積効率、装置の安定性の3因子を基にして、連続重合反応装置の型式選定の基準を明確にした。

重合反応操作は現在の化学工業において最も広く行なわれ、また最も重要な反応操作の一つであるにもかかわらず、反応の特異性たとえば反応の複雑性、反応進行にともなう急激な粘度上昇を伴う点で低分子の通常の反応操作に比べ著しく研究の立おくれた分野である。筆者の取扱った反応は均一相反応であるが、今後均一相反応に限らず、異相重合反応に対しても強力な研究が期待される。

又第二章で使した記号

$B = 4 (k_p^2 4 / k_t)_i^{1/2} / (2 k_d)^{1/2}$	[ liter <sup>1/2</sup> / g-moles <sup>1/2</sup> ]
C ; 濃度	[ g-moles / liter ]
C* ; 活性体濃度	[ g-moles / liter ]
E ; 軸方向混合拡散係数	[ cm <sup>2</sup> / sec ]
E <sub>A</sub> ; 総括重合速度の見掛け活性化エネルギー	[ Kcal / g-moles ]
f ; 反応収率	[ — ]
k ; 反応速度定数	[ 1 / sec ], [ liter / g-moles sec ]
L ; 反応装置長さ	[ cm ]
l ; 反応装置入口からの距離	[ cm ]
M = UL / 2E	[ — ]
N ; 全反応液中の着目成分のモル数	[ g-moles ]
n ; 反応液単位質量当りの着目成分のモル数	[ g-moles / g ]
全層数	[ — ]
$\bar{P}$ ; 微小反応時間中に生成する重合体の平均重合度	[ — ]
$\bar{P}_m$ ; $\bar{P}$ の反応時間 0 からの累積重合体の平均重合度	[ — ]
$\bar{P}_w$ ; 質量基準平均重合度	[ — ]
$\bar{P}_\mu$ ; 粘度基準平均重合度	[ — ]
$g = [ 1 + \{ 2 k_p (R_i / k_t)^{1/2} \theta / M \} ]^{1/2}$	[ — ]
$g' = [ 1 + 2 k_d \theta / M ]^{1/2}$	[ — ]
r ; 反応速度	[ g-moles / liter sec ]
t ; 反応時間	[ sec ]
u ; 線速度	[ cm / sec ]
V ; 反応装置中の反応液容積	[ liter ]
w(p) ; 質量基準重合度分布	[ — ]
X = l / L ; 無次元長さ	[ — ]
$\alpha$ ; Mark-Houwink 式の重合度の指数	[ — ]
$\beta = (2 k_d)^{1/2} (k_t / k_p^2 4)^{1/2}$	[ g-moles <sup>1/2</sup> / liter <sup>1/2</sup> ]
$\gamma = p / p_i$	[ — ]

$\delta = (k_p^2 \psi / k_c) / (k_p^2 \psi / k_c)_i^{1/2}$	[ — ]
$\epsilon = \psi / \psi_i$	[ — ]
$\theta$ ; 平均滞留時間	[ sec ]
$\rho$ ; 反応液密度	[ g./cm <sup>3</sup> ]
$\psi$ ; 開始効率	[ — ]
	[ — ]

下 添

$d$  ; 開始剤分解反応

$i$  ; 開始反応

反応初期状態または、装置供給直前の原料状態

$p$  ; 生長反応

$t$  ; 停止反応

$l$  ; 槽列反応器の*l*-槽からの槽数

$K$  ; 開始剤

$P$  ;  $P$  量体

$M$  ; 単量体

## オス章で引用した文献

- 1) Bamford, C.H., et. al.; Proc. Roy. Soc. A192, 309 (1948)
- 2) Bamford, C.H. et. al.; "Kinetics of Vinyl Polymerization of Radical Mechanisms", P.220, Academic Press, New York (1955)
- 3) Burnett, G.M. et. al.; Trans. Faraday Soc., 46, 772 (1950)
- 4) Danckwerts, P.V.; Chem. Eng. Sci., 2, 1, (1953)
- 5) Dunlop, R.D., et. al.; I.E.C., 40, 654 (1948)
- 6) Heerden, C.; Chem. Eng. Sci. 3, 133 (1958)
- 7) Kramers, H., et. al.; Chem. Eng. Sci., 2, 173 (1953)
- 8) Matheson, M.S., et. al.; J. Am. Chem. Soc. 71, 497 (1949)
- 9) Nishimura, N.; Bull. Chem. Soc. (Japan) 34, 1158 (1961)
- 10) Pepper, ; J. Polymer Sci, 7, 347 (1951)
- 11) Robertson, E.R.; Trans. Faraday Soc., 52, 426, (1956)
- 12) Vaughan, M.F.; Trans. Faraday Soc., 33, 1225, (1937)

オス章の内容は下記に発表した。

- ・連続重合反応装置における流体混合の影響について' 化学工学, 26, 583, (1962)
- ・スチレンの連続溶液重合' 化学工学協会オス回反応工学シンポジウム講演要旨集, P74~80 (1963)
- ・連続重合反応における流体混合の影響' 化学工学協会オス回反応工学シンポジウム講演要旨集 p.80~86 (1963).



## 第2篇 流系装置内の微視的混合

### 第3章 流系反応装置内の微視的混合 の影響

#### § 3・1 緒 言

流系反応装置内の流体混合は反応器内の流体要素の滞留時間分布に基因する混合（巨視的混合）および反応器内の流体要素間の物質交換にもとづく混合（微視的混合）の二種の混合からなる。前者は流入した流体の細分化された要素を装置外へ取出す確率にもとづく統計的事象であり、後者は均一相流系反応器においては流体要素間の物理量の均一化過程を意味する。また 異相流系操作の分散相に着目するなら微視的混合は分散粒子の合一再分裂の過程で代表されよう。

呂内<sup>5)</sup>, Rietema<sup>7)</sup> は巨視的完全混合槽内において異相系分散滴内反応が進行する場合を考え、分散相の合一再分裂の両極限状態における反応率を計算し、一次反応に限って合一再分裂の影響は見掛け上存在しないことを明らかにした。

Danckwerts<sup>3)</sup> は巨視的完全混合槽において均一相反応が進行する場合を考え、*point* の概念を導入して微視的混合の強度を表わす *intensity of segregation*  $J$  を提出した。しかし、この  $J$  は *Zwietering*<sup>9)</sup> の指摘するように、微視的混合の強度によって一義的に定まるものでなく、巨視的混合の強さに影響される。

西村ら<sup>6)</sup>, Cuil<sup>1)</sup> は巨視的完全混合槽における液々反応系に着目して、分散滴内反応が進行する場合を考え、装置内の分散相全粒子群に注目して、分散粒子の合一再分裂の反応率に及ぼす影響を論述している。

筆者は装置に流入した流体要素群の1ヶに注目して、装置内の微視的混合の影響を明らかにした。

### § 3・2 流系反応装置の設計基礎式

定常的に操作された流系反応器を考え以下の仮定を設ける。

- i) 流通系反応器内の反応液を多数の分子を含む微小等容積の流体要素の集合体とみなし、その流体要素の内部で着目成分の濃度は均一に保たれる。
- ii) 装置に流入した流体は瞬間的に上述の要素に分裂する。
- iii) 反応の進行による密度変化はない。

流入流体要素群の1ヶに着目する。この着目した流体要素が装置内に $t$ 時間だけ滞留する確率頻度は滞留時間分布 $f(t)$ で与えられる。着目した要素は流入後反応と並列的に周囲の流体要素群と物質交換を行ないながら排出される。 $t$ 時間装置内に滞留した後排出される注目要素の着目成分の濃度を $C(t)$ とすれば、排出される注目要素内の着目成分の濃度期待値は次式で与えられる。

$$\bar{C}_0 = \int_0^{\infty} C(t) f(t) dt \quad (3.1)$$

また、いかなる要素に着目しても、濃度期待値は同じ値を示すから(3.1)式は排出液中の着目成分の平均濃度を示すことになる。ここで、 $C(t)$ は装置内に経過した時間 $t$ のほか、流体要素間の物質交換速度、反応速度等の関数であることに注意せねばならない。

次に、上述の流体要素を多数含む微小容積要素を考え、この中に含まれる要素群のうち濃度 $C$ をもつ要素に着目する。この容積内への流入流量を $F_i$ 、巨視的混合による流入流量を $F_{Mi}$ 、流出する流体の流量を $F_o$ 、巨視的混合による流出流量を $F_{Mo}$ とする。また、流入主流および混合流のうち濃度 $C$ をもつ流体要素の頻度分布をそれぞれ $p_i$ 、 $p_{Mi}$ とし、流出する主流および混合流

のうち、濃度  $C$  をもつ要素の頻度分布をそれぞれ  $p_0, p_{M0}$  とする。  
このとき、濃度  $C$  をもつ要素の収支をとれば次式が得られる。

$$\left(\frac{F_i}{E}\right) p_i + \left(\frac{F_{Mi}}{E}\right) p_{Mi} - \left(\frac{F_0}{E}\right) p_0 - \left(\frac{F_{M0}}{E}\right) p_{M0} \\ + \left(\frac{dV}{E}\right) \frac{\partial(r_a p_0)}{\partial C} = 0 \quad (3.2)$$

ここに、 $r_a$  は濃度  $C$  を有する要素内での反応速度と要素間の物質交換速度の和であり、 $E$  は1個の要素の容積を示す。

(3.2) 式を  $p_0$  に関して解けば、次式に従って微小容積要素内の平均濃度  $\bar{C}$  を求めることができる。

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C p_0 dC \quad (3.3)$$

密度変化のない反応器内における巨視的混合を1次元流動下の拡散模型で代表すれば

$$F_i p_i = F p, \quad F_0 p_0 = F \left\{ p + (\partial p / \partial l) dl \right\} \\ F_{Mi} p_{Mi} = S E \left\{ (\partial p / \partial l) + (\partial^2 p / \partial l^2) dl \right\}, \quad F_{M0} p_{M0} = S E (\partial p / \partial l) \\ dV = S dl$$

であるから、(3.2) 式は次式のように変形される。

$$E \frac{\partial^2 p}{\partial l^2} - \frac{F}{S} \frac{\partial p}{\partial l} + \frac{\partial r_a p}{\partial C} = 0 \quad (3.4)$$

ここに、 $S$  は装置断面積、 $E$  は軸方向混合拡散係数、 $l$  は装置入口からの距離を示す。

(3.4) 式を  $p$  に関して解き、装置出口における  $p$  を求めて (3.3) 式に代入すれば、流出液の平均濃度が決定される。しかし、(3.4) 式を適当な境界条件でとくことはきわめて困難である。

次に、直列  $n$  段からなる巨視的完全混合槽列反応器に (3.2) 式を適用し、密度変化および槽間の混合を無視すると、

$$F_{L0} = F_0 \equiv F, \quad F_{M0} = F_{M\infty} = 0$$

であるから、初段から  $l$  番目の反応槽のまわりの物質収支をとることにより、次の基礎式が得られる。

$$p_l - p_{l-1} = (\theta/n) \frac{d p_l v_{al}}{d C} \quad (3-5)$$

ここに、下添  $l$  は  $l$  槽を示し、 $(\theta/n)$  は 1 槽当りの平均滞留時間を表わす。 $(3-5)$  式を解いて得られた  $p_l$  を  $(3-3)$  式に代入すれば、各段における平均濃度は容易に計算される。

### § 3.3 巨視的完全混合反応装置内の微視的混合

反応に関与しない連続相中に懸濁する分散滴内部で反応が進行する場合を考え、以下の仮定をおく。

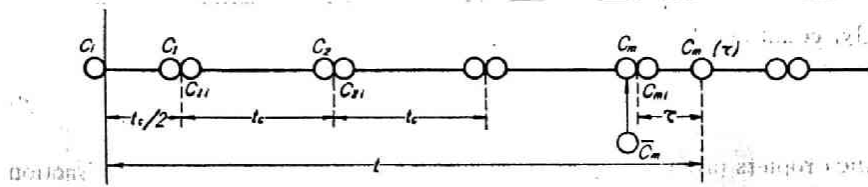
- i) 分散相は流入と同時に等容積微小滴に分散される。
- ii) 反応進行による密度変化はない。
- iii) 分散滴は単位時間あたり  $1/\tau_c$  回の速さで他の滴と合一する。合一と同時に滴内濃度は均一になり 合一後直ちに再びもとの等容積滴に分裂する。3ヶ以上の液滴が同時に合一することはない。

特定の流入液滴群に着目すれば、合一再分裂の過程は時間に対して連続的確率をもつ確率過程を形成する。しかし、この連続的確率分布は反応系の物性 操作条件などによって変化するものと考えられ、実験的もしくは理論的にこの分布を決定することはきわめて困難である。したがって、この合一再分裂の連続確率過程を次のべる2種のモデルで代表する。

#### 1. 模型 I

- 仮定 iv) 流入滴は反応器内で時間  $\tau_c/2$  を経てはじめて才 1 回目の合一再分裂をおこない、その後  $\tau_c$  時間毎に合一再

分裂をくり返す。ある特定の注目滴に着目して、この過程を図示したものがオ 3・1 図である。



オ 3・1 図 合一再分裂過程 (模型 I)

上述の仮定の下で、定常操作される反応器より任意時刻に流出する分散滴群を考えよう。流出滴中反応器内に  $\frac{1}{2} t_c$  より小さい時間  $\tau \sim \tau + d\tau$  留まって後流出する分散相比率を  $f_0(\tau) d\tau$ 。この分散相中の着目成分の濃度を  $C_0(\tau)$  とすると、 $t_c/2$  よりみじかい滞留時間をもつ注目滴により着目成分が排出される速度は

$$F \int_0^{t_c/2} C_0(\tau) f_0(\tau) d\tau \quad (3.6)$$

$t_c/2$  時間に最初の合一再分裂によって生成した滴群のうち、合一後更に  $\tau$  時間装置内に滞留したもので、オ 2 回目の合一再分裂をうけずに流出する確率頻度を  $f_1(\tau)$ 。その注目滴の濃度を  $C_1(\tau)$  とする。 $\frac{1}{2} t_c$  以上装置内に滞留する分散相比率は  $(1 - \int_0^{t_c/2} f_0(\tau) d\tau)$  であるから、 $t_c/2$  から  $3t_c/2$  の間の滞留時間をもつ滴群によって着目成分の流出する速さは

$$F \left[ 1 - \int_0^{t_c/2} f_0(\tau) d\tau \right] \int_0^{t_c} C_1(\tau) f_1(\tau) d\tau = F \int_0^{t_c} C_1(\tau) f_0\left(\frac{1}{2} t_c + \tau\right) d\tau \quad (3.6')$$

以下同様にして、反応器内で  $m$  回の合一再分裂を行なったのち、 $(m+1)$  回目の合一を行なわないう流出する注目滴によって運び出される量は

$$F \left[ 1 - \int_0^{t_c/2} C_m(\tau) d\tau \right] \left\{ \prod_{m=1}^{m-1} \left[ 1 - \int_0^{t_c} f_m(\tau) d\tau \right] \right\} \int_0^{t_c} C_m(\tau) f_m(\tau) d\tau$$

$$= F \int_0^{t_c} C_m(\tau) f_0 \left\{ \left( m - \frac{1}{2} \right) t_c + \tau \right\} d\tau \quad (3-6'')$$

ある時刻に反応器から排出される分散相は合一再分裂をくり返した注目滴の総和からなりたっているから、(3.6)式および(3.6'')式の  $m$  に 1, 2, 3, …… とおいて得られる式群の総和で排出分散相内の着目成分の平均濃度が与えられる。

$$\bar{C}_0 = \int_0^{t_c/2} C_0(\tau) f_0(\tau) d\tau + \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{t_c} C_m(\tau) f_0 \left\{ \left( m - \frac{1}{2} \right) t_c + \tau \right\} d\tau \quad (3-7)$$

ここに、 $\left( m - \frac{1}{2} \right) t_c + \tau$  は注目滴の滞留時間であり、 $f_0 \left\{ \left( m - \frac{1}{2} \right) t_c + \tau \right\}$  は  $\left( m - \frac{1}{2} \right) t_c + \tau$  の滞留時間をもつ分散滴の排出頻度分布関数であるから (3.7) 式は次式のように変形できる。

$$\bar{C}_0 = \int_0^{t_c/2} C_0(t) f_0(t) dt + \sum_{m=1}^{\infty} \int_{(m-1/2)t_c}^{(m+1/2)t_c} C_m \left\{ t - \left( m - \frac{1}{2} \right) t_c \right\} f(t) dt \quad (3-8)$$

または

$$\bar{C}_0 = \int_0^{\infty} C(t) f(t) dt \quad (3-1)$$

上式の  $C(t)$  は装置に流入した分散相液滴が他の液滴とは全く独立に  $t$  時間滞留すると仮定したときの濃度ではなく、合一再分裂の影響を考慮して求められねばならぬ。一方、 $f(t)$  は滞留時間分布であるから装置内の巨視的混合のみを考慮すればよい。

さて、 $C_m(\tau)$  は  $m$  回目の合一再分裂を行なったのち新たに生成する滴の初期濃度  $C_{mi}$ 、滴内で進行する反応の速度恒数  $k$  および時間  $\tau$  の関数となる。

$$C_m(\tau) = g(C_{mi}, \tau, k) \quad (3.9)$$

上式に  $\tau = t_c$  を代入すれば、 $(m+1)$  回目の合一寸前の濃度は次式で与えられる。

$$C_m(t_c) = C_{m+1} = g(C_{mi}, t_c, k) \quad (3.10)$$

仮定 ii) iii) から  $m$  回目の合一再分裂によって生成する滴内の着目成分の濃度は

$$C_{mi} = \frac{C_m + \bar{C}_m}{2} \quad (3.11)$$

ここで、 $C_m$  は  $m$  回目の合一直前の濃度であり  $\bar{C}_m$  は注目滴に合一するであろう滴群の仮想的平均濃度である。合一再分裂は瞬間的に行なわれこの際の着目成分の損失はないから合一再分裂時に全滴の間で交換される反応物質の量は見掛上零でなければならぬ。従って次式が成立する。

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \sum_{m=1}^m (C_m - \bar{C}_m) \right\} \int_{(m-1/2)t_c}^{(m+1/2)t_c} f(t) dt = 0 \quad (3.12)$$

(3.12)式から  $\bar{C}_m$  を算出することが可能である。

$\bar{C}_m$  は厳密には衝突合一する全滴のうち、注目滴を除いた滴内濃度であるが、仮定(i) より、槽内には十分多くの滴が存在すると考えているから、上述の平均値は注目滴を含めた平均値に近似的に等しい。

完全混合槽すなわち巨視的には完全混合槽とみなせる理想的な状態では個々の分散滴内の着目成分濃度が異なる場合においても定常操作された槽内の任意の位置における微小容積内の分散液滴の時間的平均濃度は微小容積の位置に関せず一定である。したがって、巨視的完全混合槽内においては、 $\bar{C}_m$  は槽内の位置および分散再合一の回数には無関係に一定とみて差支えない。

$$\bar{C}_m = \bar{C} = \text{一定} \quad (3.13)$$

また 巨視的完全混合槽における滞留時間分布関数  $f(t)$  は次式で与えられる。

$$f(t) = e^{-t/\theta} / \theta = \frac{1}{\theta} e^{-\phi} \quad (3.14)$$

ここで  $\theta$  は平均滞留時間、 $\phi$  は無次元時間、 $t/\theta$  である。

(3.13), (3.14) 式の関係を (3.12) 式に代入すると

$$\bar{C} = \frac{1 - e^{-\phi_c}}{e^{-\phi_c}} \sum_{m=1}^{\infty} C_m e^{-m\phi_c} \quad (3.15)$$

$$\phi_c = t_c / \theta$$

(3.8), (3.11) 式はそれぞれ次式のごとく変形される。

$$\bar{C}_0 = \int_0^{\phi_c/2} C_0(\tau) e^{-\phi} d\phi + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ e^{-(m-1/2)\phi_c} \int_0^{\phi_c} C_m(\tau) e^{-\phi} d\phi \right\} \quad (3.8')$$

$$C_{mi} = \frac{1}{2} (C_m + \bar{C}) \quad (3.11')$$

#### 1) 一次速度過程

巨視的完全混合槽内で進行する 1 次速度過程の例として、次の速度式で表わされる反応を考える。

$$-dc/dt = k_1 c$$

この場合、(3.10) 式の関係は次式で与えられる。

$$C_m(\tau) / C_{mi} = e^{-k_1 \tau} \quad (3.16)$$

上式において  $\tau = t_c$  とおき、(3.11') 式の関係を考慮すると次の差分方程式が得られる。

$$C_{m+1} = (C_m + \bar{C}) \cdot \alpha_1, \quad \alpha_1 = e^{-k_1 t_c / 2} \quad (3.17)$$



(3.17) 式を解き  $C_m$  を求めると

$$C_m = \frac{\alpha_1 - \alpha_1^m}{1 - \alpha_1} \bar{C} + \alpha_1^{m-1} e^{-k_1 t_c/2} C_i \quad (3.18)$$

上式を (3.15) 式に代入すると、

$$\frac{\bar{C}}{C_i} = \frac{(1 - e^{-\phi_c}) e^{-k_1 t_c/2}}{1 - 2\alpha_1 e^{-\phi_c}} \quad (3.19)$$

(3.11'), (3.16), (3.18) 式から次式がえられる。

$$\frac{C_m(\tau)}{C_i} = \frac{e^{-k_1(\tau + t_c/2)}}{2} \left\{ \frac{(1 - e^{-\phi_c})(1 - \alpha_1^m)}{(1 - 2\alpha_1 e^{-\phi_c})(1 - \alpha_1)} + \alpha_1^{m-1} \right\} \quad (3.20)$$

(3.8') 式に上式を代入すると槽内の着目成分の平均濃度すなわち排出液中の平均濃度は次式で与えられる。

$$\bar{C}_0/C_i = 1/(1 + k_1 \theta) = 1/(1 + R_1), \quad R_1 = k_1 \theta \quad (3.21)$$

(3.21) 式は宮内<sup>5)</sup>、Rietema<sup>8)</sup>の結果に一致し、微視的混合は一次速度過程の反応収率には影響を及ぼさない。

## 2) 0次反応

反応速度が  $-dc/dt = k_0$  で表わされる0次反応に対しては、(3.10) 式は次の形をとる。

$$C_m(\tau) = C_{mi} - k_0 \tau \quad (3.22)$$

上式の  $C_{mi}$  を (3.11') 式に代入し、 $\tau = t_c$  とおけば次の差分方程式がえられる。

$$C_{m+1} = \frac{1}{2} (C_m + \bar{C}) - k_0 t_c \quad (3.23)$$

(3.23) 式の解は次式で与えられる。

$$C_m = \frac{C_i}{2^{m-1}} + \left(1 - \frac{1}{2^{m-1}}\right) \bar{C} + k_0 t_c \left(\frac{3}{2^m} - 2\right) \quad (3.24)$$

零次反応では、ある反応時間経過すると滴内の濃度が0となる場合がある。オ3.7図に示す合一再分裂模型において、 $n$ 回目の合一再分裂によって生成した滴が $(n+1)$ 回目の合一を行なうまでに始めて注目滴内の濃度が0になると考えよう。なお、 $\tau_0$ を $n$ 回目の合一後生成した滴内の濃度が0となるに要する時間とする。

この場合当然次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} C_{n+1} &= C_{n+2} = \dots = 0 \\ C_{n+1,i} &= C_{n+2,i} = \dots = \bar{C}/2 \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

したがって、(3.15)式は次のように書き換えねばならない。

$$\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C}) e^{-(m-1)\phi_c} - \bar{C} \sum_{m=n}^{\infty} e^{-m\phi_c} = 0 \quad (3.26)$$

上式に(3.24)式を代入すると

$$\bar{C} = \frac{\beta_0 C_i + 2k_0 \tau_0 (\frac{3}{4}\beta_0 - \alpha_0)}{\beta_0 - \alpha_0 + \{1/(1 - e^{-\phi_c})\}} \quad (3.27)$$

ここで、

$$\alpha_0 = (1 - e^{-n\phi_c})/(1 - e^{-\phi_c}), \quad \beta_0 = \{1 - (\frac{1}{2}e^{-\phi_c})^n / (1 - \frac{1}{2}e^{-\phi_c})\}$$

したがって、(3.8')式は次式のように計算される。

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_0}{C_i} &= \int_0^{\phi_c/2} \frac{C_0(\tau)}{C_i} e^{-\phi} d\phi + \sum_{m=1}^{n-1} e^{-(m-1/2)\phi_c} \int_0^{\phi_c} \frac{C_m(\tau)}{C_i} e^{-\phi} d\phi \\ &\quad + e^{-(n-1/2)\phi_c} \int_0^{\phi_0} \frac{C_n(\tau)}{C_i} e^{-\phi} d\phi + \sum_{m=n+1}^{\infty} e^{-(m-1/2)\phi_c} \int_0^{\phi'} \frac{(\frac{1}{2}\bar{C} - k_0\tau)}{C_i} e^{-\phi} d\phi \\ &= (1 - R_0)(1 - e^{-\phi_c/2}) + (R_0\phi_c/2) e^{-\phi_c/2} \\ &\quad + \sum_{m=1}^{n-1} e^{-(m-1/2)\phi_c} \left\{ (1 - e^{-\phi_c}) \left( \frac{C_{m0}}{C_i} - R_0 \right) + R_0\phi_c e^{-\phi_c} \right\} \end{aligned}$$

$$+ e^{-(n-1/2)\phi_c} \left\{ (1 - e^{-\phi_0}) \left( \frac{C_{n_i}}{C_i} - R_0 \right) + R_0 \phi_0 e^{-\phi_0} \right\} \\ + \sum_{m=n+1}^{\infty} e^{-(m-1/2)\phi_c} \left\{ (1 - e^{-\phi'}) \left( \frac{\frac{1}{2}\bar{C}}{C_i} - R_0 \right) + R_0 \phi' e^{-\phi'} \right\} \quad (3.28)$$

ここに、 $\phi_0 = \tau_0/\theta$ 、 $\phi' = \bar{C}/2k_0\theta$ 、 $R_0 = k_0\theta/C_i$ 。  
次に  $C_{n_i} = (C_n + \bar{C})/2$  であるから、 $\tau_0$  は次式で与えられる。

$$\tau_0 = (C_n + \bar{C})/2k_0 \quad (3.29)$$

(3.24) 式の  $m$  に  $n$  を代入して得られる方程式を上式に代入すると、次の関係式が成立する。

$$n = \log \left( \frac{C_i + \frac{3}{2}k_0\tau_c - \bar{C}}{k_0\tau + k_0\tau_c - \bar{C}} \right) / \log 2 \quad (3.30)$$

上式で与えられる  $n$  は 0 または正の整数でなければならない。  
また、 $\tau_0$  の値は次式の範囲になければならない。

$$\bar{C}/2k_0 < \tau_0 < \tau_c$$

上述の条件を満足する  $n$  および  $\tau_0$  の値 (3.27) 式で規定される  $\bar{C}$  の値を用いて、(3.28) 式から  $\bar{C}_0$  の値を試行計算によって求めることができる。

$n \rightarrow \infty$  の場合は  $C_m(\tau_c) = 0$  となる液滴は存在しない。この場合、(3.27) 式および (3.28) 式の  $n \rightarrow \infty$  の極限をとり、(3.1') 式および (3.24) 式を考慮すると (3.28) 式は次式のように変形される。

$$\frac{\bar{C}_0}{C_i} = 1 - R_0 \quad (3.31)$$

(3.31) 式は  $\phi_c \rightarrow 0$  の極限值と一致する。 $n \rightarrow \infty$  となる条件は  $\bar{C}/2k_0 \geq \tau_c$  であるから、(3.27) 式の関係を考慮すると、

$$R_0 \leq \frac{2(1 - e^{-\phi_c})}{\phi_c(5 - 3e^{-\phi_c})} \quad (3.32)$$

### 3) 二次反応

反応速度が  $-dc/dt = k_2 c^2$  で表わされる二次反応に対しては、  
(3.9) 式は次の形をとる。

$$C_m(\tau) = C_{mi} / (1 + k_2 C_{mi} \tau) \quad (3.33)$$

上式のとてに  $t_c$  を代入し、(3.11') 式を適用すると次の差分方程式が得られる。

$$C_{m+1} C_m + \left( \frac{2}{k_2 t_c} + \bar{C} \right) C_{m+1} - \frac{1}{k_2 t_c} C_m = \frac{1}{k_2 t_c} \bar{C} \quad (3.34)$$

(3.34) 式は *Riccati* 型の方程式で、その解は

$$C_m = \frac{\bar{C}}{2\bar{R}_2} (f\bar{R}_2 - \bar{R}_2 - 1) + \frac{1}{\left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\bar{R}_2} - \frac{\bar{C}}{2\bar{R}_2} (f\bar{R}_2 - \bar{R}_2 - 1) \right] + \frac{\bar{R}_2}{f\bar{R}_2 \bar{C}}} \left( \frac{3 + f\bar{R}_2 + \bar{R}_2}{3 - f\bar{R}_2 + \bar{R}_2} \right)^{m-1} \frac{\bar{R}_2}{\bar{C} f \bar{R}_2} \quad (3.35)$$

ここに、

$$R_{2i} = k_2 C_i t_c, \quad \bar{R}_2 = k_2 \bar{C} t_c, \quad f\bar{R}_2 = (\bar{R}_2^2 + 6\bar{R}_2 + 1)^{1/2}$$

である。

$k_2$ ,  $C_i$ ,  $\theta$  および  $t_c$  が与えられるとき  $C_m$ ,  $\bar{C}$  は (3.15) (3.35) 両式を用い試行法で計算できる。この  $C_m$ ,  $\bar{C}$  をもとにして、 $\bar{C}_0$  は次式で計算される。

$$\frac{\bar{C}_0}{C_i} = \frac{e^{1/R_2}}{R_2} \left[ E_i \left\{ - \left( \frac{1}{R_2} + \frac{\phi_c}{2} \right) \right\} - E_i \left( - \frac{1}{R_2} \right) \right] + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{C_{mi}}{C_i} \cdot \frac{1}{R_{2mi}} e^{-(m-1/2)\phi_c + (1/R_2)m_i} \left[ E_i \left\{ - \left( \frac{1}{R_{2mi}} + \frac{\phi_c}{2} \right) \right\} - E_i \left( - \frac{1}{R_{2mi}} \right) \right] \quad (3.36)$$

ここで、 $R_2 = k_2 C_i \theta$ ,  $R_{2mi} = k_2 C_{mi} \theta$ ,  $-E_i(-y) = \int_y^{\infty} (e^{-x}/x) dx$

である。

## 2. 模 型 II

巨視的完全混合槽内で不活性連続相中に分散された分散滴内で反応が進行する場合を考え、分散滴の合一再分裂の確率過程を次の仮定で代表する。

仮定 (iv) 反応器内の分散滴は単位時間あたり  $1/t_c$  回の一定速度で合一し、直に分裂する。

反応槽内で  $t$  時間経過した注目滴内濃度を  $C(t)$  とし、それが更に  $\Delta t$  時間経過する間の濃度変化を  $\Delta C(t)$  とする。 $\Delta t$  を十分小さくとれば、その間に注目滴は合一再分裂を行なわないか、もしくは、たかだか 1 回の合一再分裂をするにすぎない。合一がおこらなければ、 $\Delta t$  時間内における濃度変化は反応の進行による濃度変化のみであるから、

$$-\Delta C(t) = r \{C(t)\} \Delta t$$

もし、時刻  $t$  から後  $\Delta \tau$  の時刻に 1 回の合一再分裂がおこるならば、

$$-\Delta C(t) = r \{C(t)\} \Delta \tau + \frac{C(t) - r \{C(t)\} \Delta \tau - \bar{C}}{2} \\ + r \left\{ \frac{C(t) - r \{C(t)\} \Delta \tau + \bar{C}}{2} \right\} (\Delta t - \Delta \tau)$$

$\Delta t$  時間内に合一再分裂のおこる確率は  $(1/t_c) \Delta t$  であり、合一のおこらない確率は  $[1 - (\Delta t/t_c)]$  であるから、 $\Delta t$  時間内におこる濃度変化の期待値は、二次の微小値を無視すると、次式で与えられる。

$$-\Delta C(t) = r \{C(t)\} \Delta t + \left[ \{C(t) - \bar{C}\} / 2t_c \right] \Delta t$$

上式を  $\Delta t$  で除し、 $\Delta t \rightarrow 0$  の極限をとれば

$$-\frac{dC(t)}{dt} = r \{C(t)\} + \frac{C(t) - \bar{C}}{2t_c} \quad (3.37)$$

$\bar{C}$  はモデル I の場合と同様に注目滴に合一する全滴の統計的

平均濃度であり、定常的に操作された巨視的完全混合槽においては、 $\bar{c}$  に無関係なある一定値をとる。合一再分裂時の物質交換量の全滴に対する総和は 0 であるから、

$$\int_0^{\infty} e^{-\phi} \left[ \int_0^t \{c(t) - \bar{c}\} dt \right] d\phi = 0$$

上式を (3.1) (3.14) 両式を用いて上式を变形すると、

$$\bar{c} = \bar{c}_0 \quad (3.38)$$

したがって、(3.37) 式は次式のように書き換えられる。

$$-\frac{dc(t)}{dt} = r\{c(t)\} + \frac{c(t) - \bar{c}_0}{2t_c} \quad (3.39)$$

(3.39) 式を適当な境界条件で解き得られた  $c(t)$  を  $f(t) = e^{-\phi/\theta}$  と共に (3.1) 式に代入すれば  $\bar{c}_0$  を求めることができる。

$$1) \text{ 一次反応, } r\{c(t)\} = k_1 c(t)$$

$r$  を (3.39) 式に代入して 初期条件  $c(0) = c_i$  で解くと次式がえられる。

$$\frac{c(t)}{c_i} = \left( 1 - \frac{\bar{c}_0}{c_i} \frac{1}{1 + 2\phi_c R_1} \right) e^{-(2\phi_c R_1 + 1)\phi/2\phi_c} + \frac{1}{1 + 2\phi_c R_1} \frac{\bar{c}_0}{c_i} \quad (3.40)$$

上式を (3.1) に代入すると、

$$\bar{c}_0 / c_i = 1 / (1 + R_1) \quad (3.21)$$

$$2) \text{ 零次反応, } r\{c(t)\} = k_0$$

(3.39) 式を初期条件  $c(0) = c_i$  でとくと

$$\frac{c(t)}{c_i} = \left( 1 + 2R_0\phi_c - \frac{\bar{c}_0}{c_i} \right) e^{-\phi/2\phi_c} - \left( 2R_0\phi_c - \frac{\bar{c}_0}{c_i} \right) \quad (3.41)$$

(3.31) 式において  $c(t)$  は次式で与えられる時間  $t_0$  以上では 0 となる。

$$\frac{t_0}{\theta} = \phi_0 = 2 \ln \left[ \frac{(1+2\phi_0 R_0 - \frac{\bar{C}_0}{C_i})}{(2\phi_c R_0 - \frac{\bar{C}_0}{C_i})} \right] \quad \left\{ \begin{array}{l} (\bar{C}_0/C_i) < 2R_0\phi_c \end{array} \right. \quad (3.42)$$

排出流体中の蓄目成分の平均濃度  $\bar{C}_0$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_0}{C_i} &= \int_0^{\phi_0} \frac{C(x)}{C_i} e^{-\phi} d\phi \\ &= (1+2R_0\phi_c - \bar{C}_0/C_i) \frac{2\phi_0}{1+2\phi_0} \left\{ 1 - \left( \frac{1+2R_0\phi_c - \bar{C}_0/C_i}{2R_0\phi_c - \bar{C}_0/C_i} \right)^{-(1+2\phi_0)} \right\} \\ &\quad - (2\phi_c R_0 - \bar{C}_0/C_i) \left\{ 1 - \left( \frac{1+2R_0\phi_c - \bar{C}_0/C_i}{2R_0\phi_c - \bar{C}_0/C_i} \right)^{-2\phi_0} \right\} \quad (3.43) \end{aligned}$$

上式は  $\bar{C}_0/C_i \geq 2R_0\phi_c$  いかえれば  $R_0 \leq \frac{1}{1+2\phi_c}$  の範囲で次の如く簡略化される。

$$\bar{C}_0/C_i = 1 - R_0, \quad R_0 \leq 1/(1+2\phi_c) \quad (3.44)$$

すなわち、 $\phi_c$  が  $(1-2R_0)/2R_0$  より小さいときは微視的混合がきわめてはげしい場合の未反応収率と一致する。

### 3) 二次反応

(3.39) 式を初期条件  $C(0) = C_i$  でとくと

$$\frac{C(x)}{C_i} = 1 - \frac{1 - e^{-2aR_2\phi}}{(1/A) - (1/B) e^{-2aR_2\phi}} \quad (3.45)$$

ここで

$$a = \left[ (1/2R_2\phi_c) \left\{ (\bar{C}_0/C_i) + (1/8R_2\phi_c) \right\} \right]^{1/2}$$

$$A = 1 + (1/4 R_2\phi_c) - a$$

$$B = 1 + (1/4 R_2\phi_c) + a$$

$\bar{C}_0$  は次式で計算される。

$$\frac{\bar{C}_0}{C_i} = 1 - \frac{A}{2aR_2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(A/B)^j}{\{j + (1/2)aR_2\} \{j+1 + (1/2)aR_2\}} \quad (3.46)$$

オ3.2図およびオ3.3図はそれぞれ巨視的完全混合槽において進行する零次反応および二次反応の反応収率におよぼす微視的混合の影響を示したものである。図中の実線は模型Ⅰにおいて得られた(3.28)、(3.36)式によって計算された値であり、破線は模型Ⅱの(3.43)式および(3.46)式によってえられた値である。

合一再分裂の過程は連続確率過程である。分散滴の1個に注目すれば、注目滴がある時刻に合一再分裂を行なつてのち再び合一する過程はある遷移確率分布にもとづかねばならない。模型Ⅰではこの分布を $\delta$ 関数で規定し、模型Ⅱでは $0 < t < t_c$ の間で確率密度 $1/t_c$ をもつ一様分布で規定した。零次反応における $\phi_c$ の大きい範囲を除けば、合一再分裂の確率分布の差は反応収率にほとんど影響を及ぼさない。

零次反応において、微視的混合が影響する範囲を(3.32)、(3.44)式にもとづいて計算した結果をオ3.4図に示す。(3.32)式は数値的に(3.44)式とほとんど一致する。微視的混合が反応収率に影響する範囲は(3.32)、または(3.44)式を示す曲線より $R$ が大きい場合である。

オ3.5図、オ3.6図はそれぞれ零次反応、二次当量反応の反応収率におよぼす微視的混合の影響を一般的に表わしたものである。計算にあたっては、模型Ⅱの(3.43)式および(3.46)式を使用した。

$Curl^{1)}$ は巨視的完全混合槽内の分散液滴の合一再分裂をランダムな確率過程(この場合遷移確率分布は二項分布の変形となる)と考え、槽内の全液滴に着目して滴内反応に関する基礎式をたて、これを零次反応に關して数値的に解いた。この結果をオ3.5図の破線で示す。筆者の模型による計算結果と $Curl$ の結果は最大収率を与える線1の近傍には差があるが、これを除けば両者は $\phi_c$



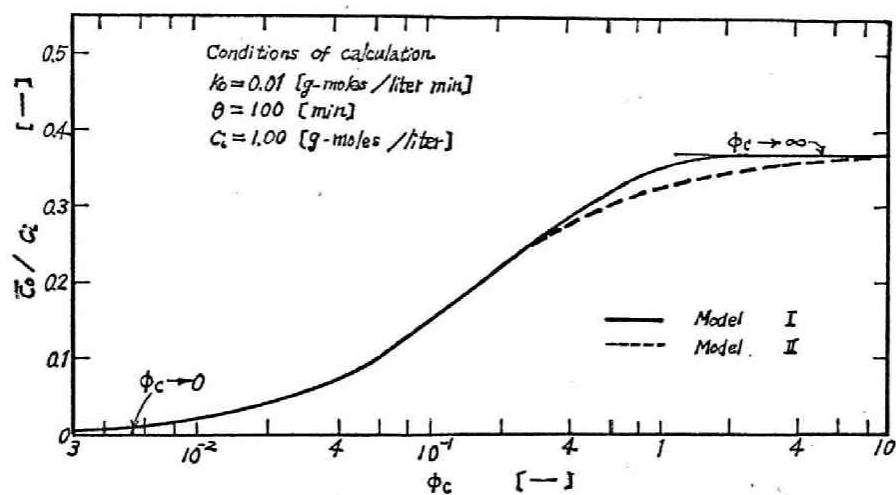


図 3.2 0次反応の反応率と微視的混合度

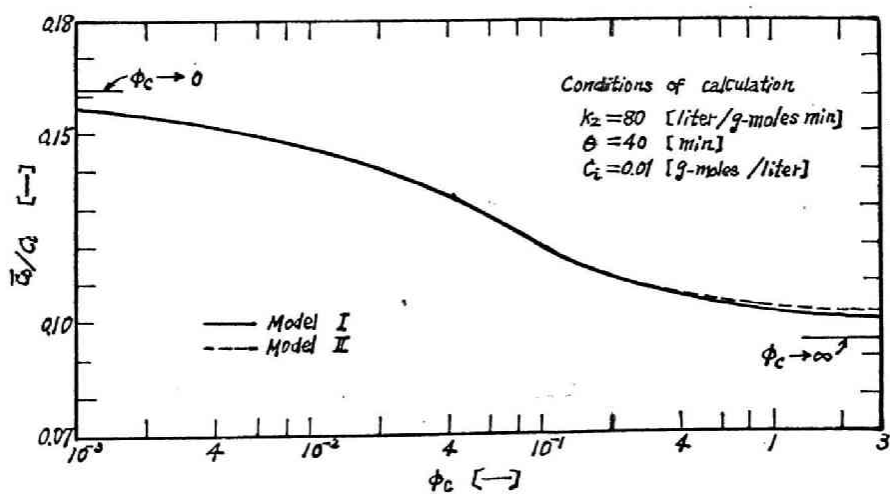
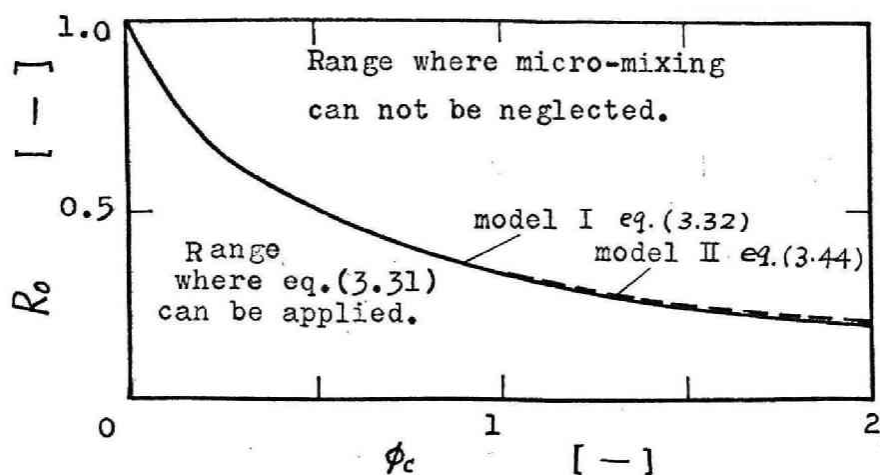
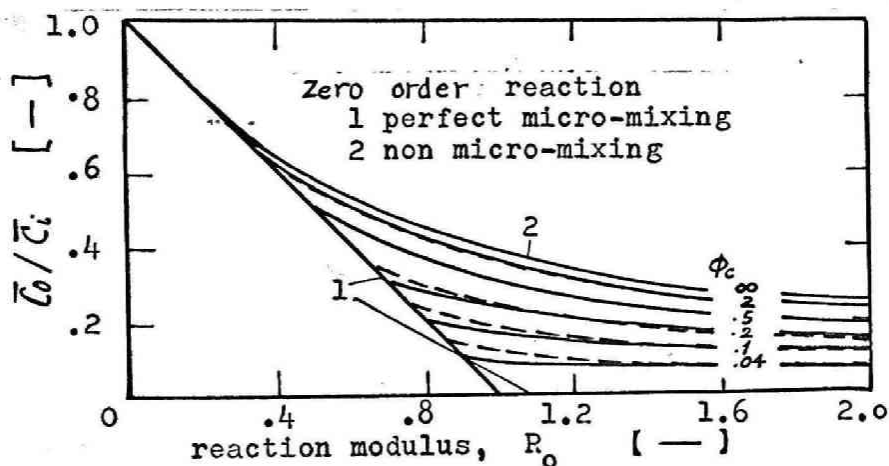


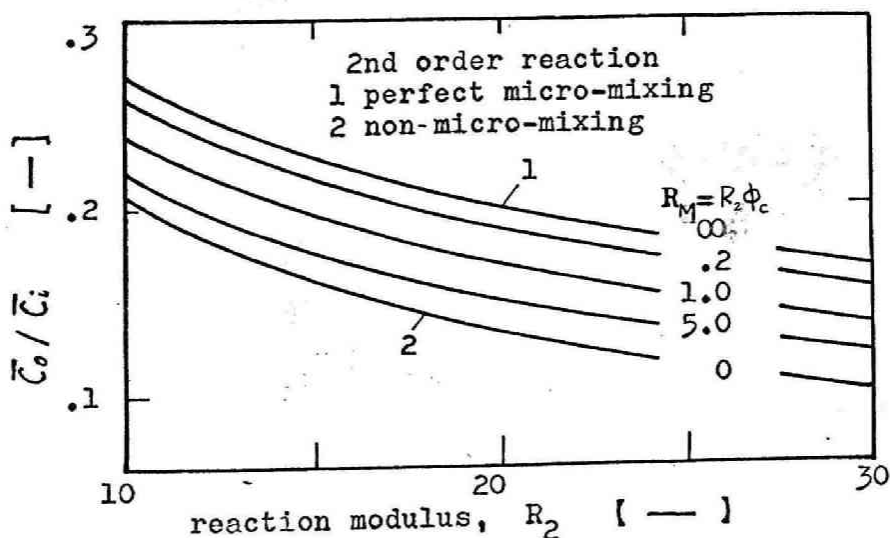
図 3.3 2次反応の反応率と微視的混合度



※3.4図 0次反応における微視的混合の影響お範囲



※3.5図 0次反応の反応率



※3.6図 2次反応の反応率

の全域にわたって比較的良好な一致を示す。なお、*Curl* は計算にあたって滴内濃度  $C$  をもつ液滴の確率密度関数を導入しているが、微視的混合のはげしい系ではこの確率密度関数は  $\delta$  関数に近い分布となり、数値計算上その誤差はまぬがれない。

上述した模型の対象は異相系反応における合一再分裂の過程である。模型Ⅱの仮定では、注目液滴の濃度を  $C^*$ 、合一する相手の滴の濃度を  $C$  とすれば、合一再分裂によって注目滴内の濃度の減少速度は、合一速度を  $k$  とすれば  $k(C^* - C)$  である。したがって、濃度  $C$  をもつ滴と合一する場合、その滴の存在確率頻度を  $p(C)$  とすれば、注目滴の濃度変化は、

$$-\frac{dC^*}{dt} p(C) = r(C^*) p(C) + k(C^* - C) p(C)$$

であるから、注目液滴の見掛けの反応速度は次式で与えられる。

$$-\frac{dC^*}{dt} = r(C^*) + k(C^* - \bar{C}) \quad (3.47)$$

これが (3.39) 式の意味するところであって、注目滴の見掛け反応速度は純反応速度と合一による物質交換速度の和に等しい。

均一相反応における乱流素子間の物質交換過程も、素子間の物質交換速度は一次の速度過程で代表できると考えられ、異相間の反応と全く同様に取扱うことができよう。また、反応器に反応物質  $A$  を含む流体と反応物質  $B$  を含む流体が別個に供給され、反応器内で均一相の下で反応が進行する過程を考える場合も微視混合により反応が主に進行する。このような場合も、両流体間の融合速度は 1 次形をもつものと考えられるから、見掛け上の注目要素内の反応速度は (3.47) 式で代表されよう。

分散滴内反応系において、連続相が分散相内の反応液を溶解する系であれば、たとえ分散滴間の合一再分裂が行なわれなくとも合一再分裂がおこった場合と同様な効果が期待できよう。

### § 3-4 多段直列巨視的完全混合槽内の微視的混合

前述した注目滴という概念は、流入流体要素群のうち、その特定の一つに着目して、この着目要素のもつ空間を以後他の要素群のもつ空間と識別することにある。この空間の排出頻度関数は滞留時間分布関数であり、この空間内の着目成分の濃度の時間的变化は

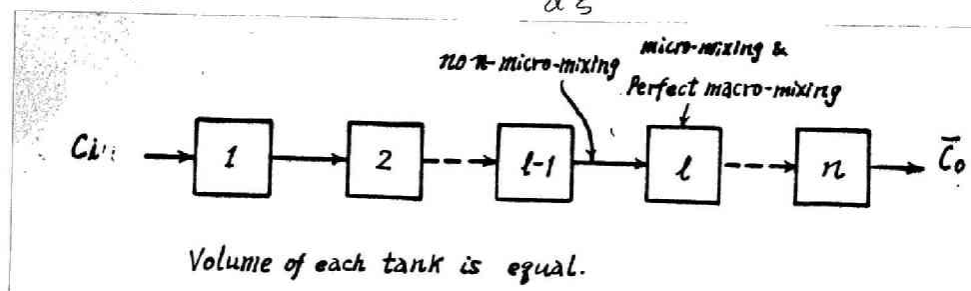
$$ra = -dc/dt = r(c) + k(c - \bar{c}) \quad (3.47)$$

で与えられる。したがってオ3.7図に示す多段巨視的完全混合槽の直列反応器においては、基礎式は (3.5) 式で与えられる。

$$P_{l-1}(c) - P_l(c) + \left(\frac{\theta}{n}\right) \frac{\partial P_l(c) r(c)}{\partial c} = 0 \quad (3.5')$$

$c/C_i = \xi$  とおいて上式を無次元化すると

$$P_{l-1}(\xi) - P_l(\xi) + \frac{d\{P_l(\xi) \cdot (ra\theta/nC_i)\}}{d\xi} = 0 \quad (3.48)$$



オ3.7図 槽列反応器

(3.48) 式を  $\xi$  に関して解くと次式が得られる。

$$P_l(\xi) = \left(\frac{C_i n}{ra\theta}\right) \exp\left(\int \frac{C_i n}{ra\theta} d\xi\right) \int_{\infty}^{\xi} \left\{ \exp\left(-\int \frac{C_i n}{ra\theta} d\xi\right) \right\} P_{l-1}(\xi) d\xi \quad (3.49)$$

未反応率は次式で計算される。

$$\bar{\xi}_l = \int_0^{\infty} \xi P_l(\xi) d\xi \quad (3.50)$$

反応器へ流入する要素群のうち  $\xi$  の濃度を  $n$  要素の頻度分布関数  $p_i(\xi)$  が与えられれば (3.47'), (3.49), (3.50) 式から各槽内の未反応率が計算される。

反応速度が  $r(C) = k_1 C$  で示される 1 次反応に対しては

$$\frac{\xi_l}{\xi_{l-1}} = \frac{1}{1 + (k_1 \theta / n)} \quad (3.21')$$

がえられ、微視的混合は見掛け上反応率に影響を与えない。

$r(C) = k_2 C^2$  で示される二次反応に対しては、(3.49) 式は次の形をとる。

$$p_l = \frac{1}{R_2(\xi + \alpha_l)(\xi + \beta_l)} \left( \frac{\xi - \beta_l}{\xi + \alpha_l} \right)^{\{1/R_2(\alpha_l + \beta_l)\}} \int_{\xi}^1 \left( \frac{\xi - \beta_l}{\xi + \alpha_l} \right)^{\{-1/R_2(\alpha_l + \beta_l)\}} p_{l-1} d\xi \quad (3.49')$$

ここに

$$\alpha_l = (R_M / 2R_2) + \left\{ (R_M / 2R_2)^2 + (R_M / R_2) \bar{\xi}_l \right\}^{1/2}$$

$$\beta_l = -(R_M / 2R_2) + \left\{ (R_M / 2R_2)^2 + (R_M / R_2) \bar{\xi}_l \right\}^{1/2}$$

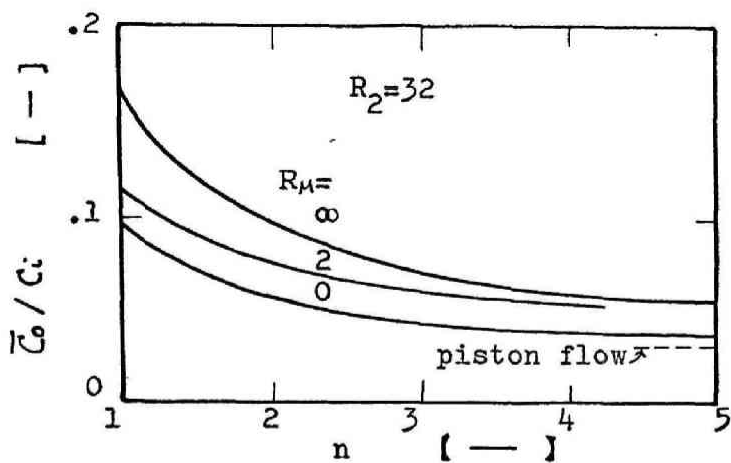
$$R_2 = k_2 \theta C_i, \quad R_M = k_1 \theta$$

反応器に流入する流体要素群の着目成分濃度が  $C_i$  の均一濃度である場合を考えよう。このとき

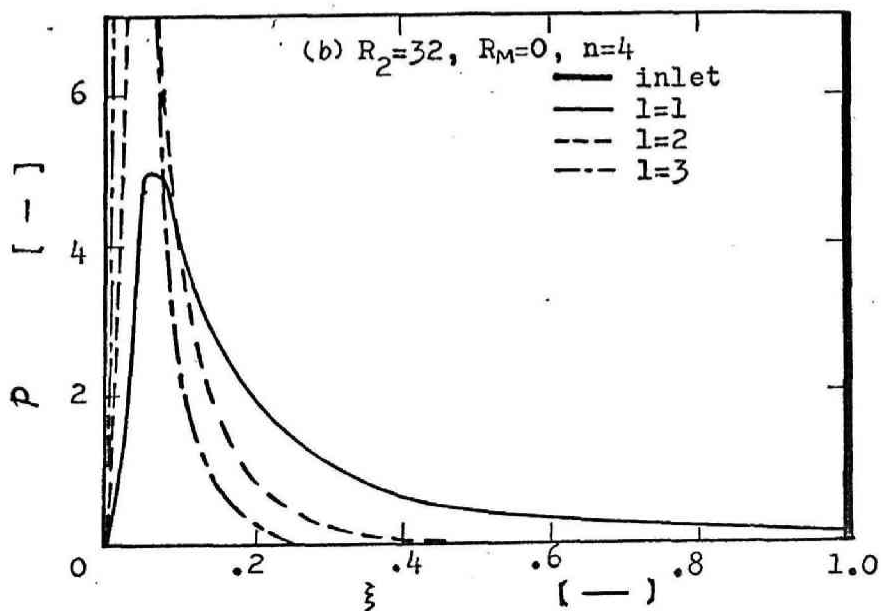
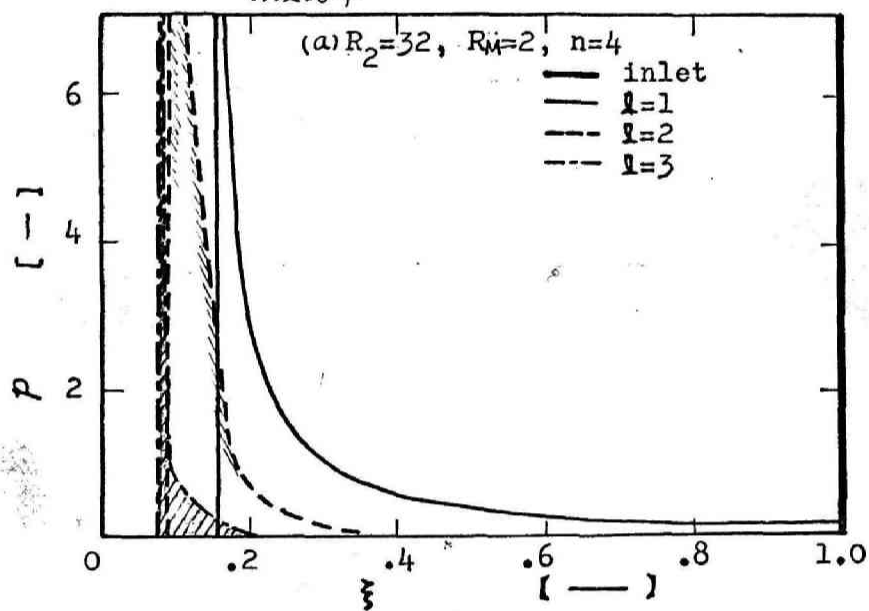
$$p_i(\xi) = \delta(1)$$

$n = 1$  の反応器に対して (3.49') 式および (3.50) 式を用いて  $\bar{\xi}$  を計算すると (3.46) 式に一致する。

オ 3.8 図は  $R_2 = 3.2$  の条件で、槽数  $n$  と  $R_M$  の関係を示した図である。オ 3.9 図 (a) は  $R_2 = 3.2$ ,  $R_M = 2$  の条件で操作された場合の各槽内の頻度関数  $p_l(\xi)$  を示した図で  $p_l$  は  $l$  の増大とともに急速に  $\delta$  関数に近づく。オ 3.9 図 (b) は  $R_2 = 3.2$ ,  $R_M = 0$  の  $p_l$  を示す。



第3-8図 巨視的混合に槽列モデルを適用した場合の反応率



## 第4章 異相流系反応装置内の微視的混合

### § 4.1 緒 言

液々異相系反応において、液滴間の合一再分裂の現象は、前述の微視的混合の強度に影響すると同時に、合一再分裂時に物質移動抵抗の減少をもたらすことも考えられ、装置設計上重要な因子である。

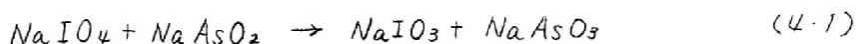
Maddenら<sup>4)</sup>は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を含む水相をトルエン相中に懸濁させトルエン中の  $\text{I}_2$  と水相中の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  との酸化還元反応を利用して分散相ホールドアップの小さい条件で合一速度を測定し、攪拌強度と合一速度の関係を検討した。Curlら<sup>2)</sup> も水中に分散した有機相中への染料の伝播速度を光透過法で測定し、ホールドアップの大きい条件で合一速度を測定した。しかし Curl らの取扱いでは、分散相が完全に懸濁されているかは検証されていない。

本章では、 $\text{NaIO}_4$  と  $\text{NaAsO}_2$  の酸化還元反応を分散相である水相で進行させて、液々異相系反応において液滴間の合一再分裂による微視的混合が装置設計上重要な因子となることを実験的に検討し、あわせて合一速度に影響する支配因子について考察した。

### § 4.2 反応系および反応速度の決定

#### 1. 反 応 系

有機溶媒中に分散した水相中で(4.1)式で表わされる酸化還元反応を行ない、反応相を流系操作して、液滴の合一速度を測定した。



分散水相は  $\text{pH} = 6.6$  の酢酸 - 酢酸ソーダ緩衝溶液である。

連続相である有機溶媒は、水の溶解が無視小でかつ反応物質が不溶な *Cyclohexane*, *Octyl alcohol* および *white oil* を使用した。 $60^{\circ}\text{C}$  におけるこれらの物性値をオ 4 1 表に示す。

オ 4 1 表		物 性 値	
Substance	density $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	viscosity $\mu$ (c.p.)	interfacial tension, $\gamma$ ( $\text{dyn}/\text{cm}$ )
Buffer soln	1.008	0.5270	—
Cyclohexane	0.742	0.489	39.7
Octyl alcohol	0.798	0.856	9.92
white oil	0.857	3.58	42.6

反応物質は市販試薬特級品を用いた。 $\text{NaIO}_4$  の純度は 100% にほぼ近く、この試薬は精秤して用いた。 $\text{NaAsO}_2$  の純度は濃度既知の沃素溶液で標定決定した。

## 2. 反応液中の $\text{NaAsO}_2$ の分析

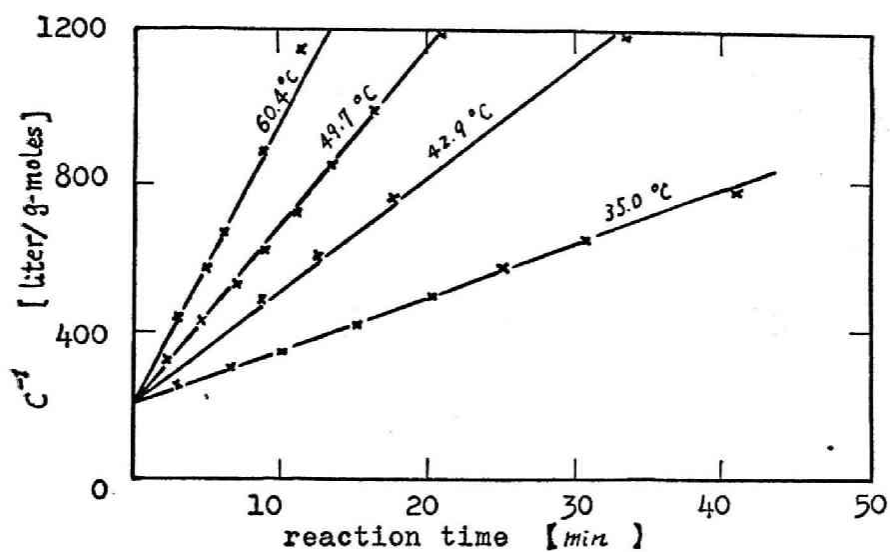
3 wt. % の  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液 2 cc 中に反応液試料を投ずると反応液中の未反応  $\text{NaIO}_4$  は水に不溶な  $\text{Cd}(\text{IO}_4)_2$  の白色沈澱として固定され、酸化還元反応は事実上停止する。このとき、 $\text{NaAsO}_2$  は  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  とは反応せず、溶液中にのこるから、これを沃素法で滴定して、反応液中の  $\text{NaAsO}_2$  の濃度を決定した。

## 3. 回分操作による反応形式および反応速度の決定

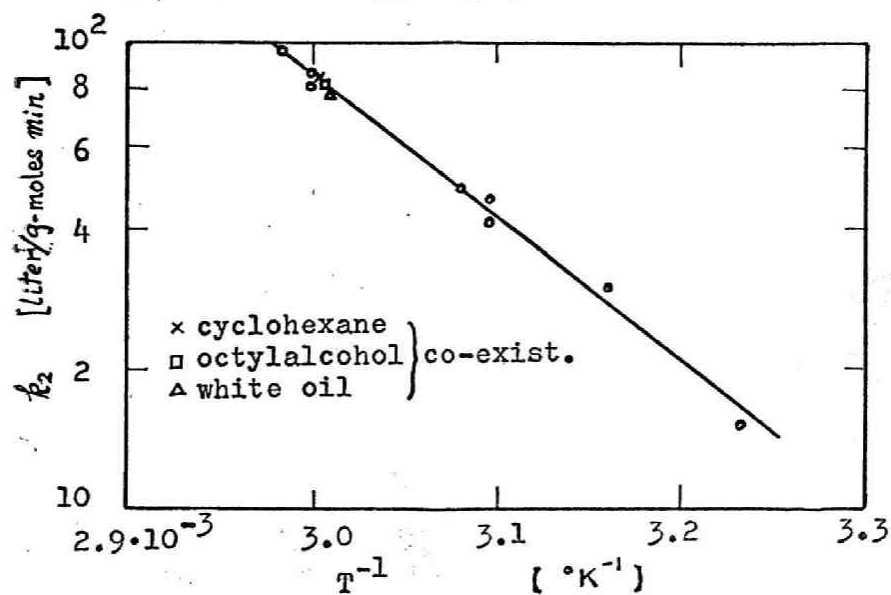
両反応原料を温度一定の温浴中に保ち、温度が温浴温度に等しくなってから  $\text{NaAsO}_2$  を含む液を  $\text{NaIO}_4$  相に投入してよく混合し、一定時間毎に急速に反応液試料を採取する。採取試料は直ちに上記の方法で分析を行ない、 $\text{NaAsO}_2$  の濃度を決定する。

反応は当量反応で行ない 反応物質濃度を両相混合時に 0.01





※4.1図 反応の型式



※4.2図 反応速度定数の温度依存性

または  $0.005$  ( $g\text{ moles/liter}$ ) にした。

反応時間と採取試料中の  $NaAsO_2$  の濃度の逆数を連続した例がオ4.1図であつて、当量反応であるから反応形式は明らかに二次反応である。

上記の実験を温度を種々かえて行ない、反応速度定数  $k_2$  を求めた。温度の影響をオ4.2図に示す。図中記号  $\times$ ,  $\square$ ,  $\triangle$  はそれぞれ *cyclohexane*, *Octyl alcohol*, *white oil* 共存の下で行なった結果を示す。これらの実験値は記号  $\circ$  で示される有機相の存在しない場合の実験結果と一致する。

### § 4.3 流系反応実験

#### 1. 実験装置および操作

使用した実験装置をオ4.3図(a)に示した。図中記号1は内径  $99.4\text{ mm}$  容積  $750\text{ cc}$  のガラス製反応器であり、これに巾  $10\text{ mm}$  の邪魔板4枚が挿入されている。反応器上部にはベークライト製の蓋2を設け、反応器下部の反応液流出口にはゴム製バツフル5が設けられ、有機相が流出管路へ浸入するのを防ぐと同時に連続相から分離した分散水相が槽内の流動によって再分散されるのを防いでいる。使用した攪拌翼は二種類であつて、その形状寸法をオ4.3図(b)に示した。攪拌翼取付け位置は  $H_p = 0.9 D$  の位置である。オ4.3図(a)の記号12は  $NaAsO_2$  溶液と  $NaIO_4$  溶液の混合器であつて、邪魔板後部の液の淀み位置に挿入した。

$NaIO_4$  の溶液はオ4.3図(a)のヘッドタンクから  $NaAsO_2$  溶液は定流量供給装置13から混合器に供給され、十分混合されてから反応器に入る。 $NaIO_4$  溶液および  $NaAsO_2$  溶液はそれぞれ全流量の  $90\%$ 、 $10\%$  の割合で供給されるが、両相混合時の濃度が当量で  $0.01$  ( $g\text{ moles/liter}$ ) になるよう溶液の調整をおこなった。

有機溶媒からなる連続相は既知容積を反応器に仕込み、連続相

に因しては流系操作をおこなわなかった。

反応温度は  $60^{\circ}\text{C}$  である。

反応に先立って、あらかじめ反応操作が定常になった後の反応率を適宜予想し、この反応率に相当する  $\text{NaIO}_4$  溶液を連続相有機溶媒と共に仕込み所定温度に保つ。これに  $\text{NaAsO}_2$  溶液 1 cc を加えて混合時に  $\text{NaAsO}_2$  の濃度が  $\text{NaIO}_4$  溶液の濃度と一致するようにする。こののち直ちに攪拌を行ない両相の反応原料溶液を供給し始め、一定時間毎に試料約 8 cc をオ 4.3 図 (a) の 18 から取出し、これを平均滞留時間の約 3 倍の時間経過後する。採取した試料は約 2 wt % の  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液 2 cc 中に直に投入し、 $\text{NaAsO}_2$  の濃度を決定する。なお、採取管中において反応する量は十分小さく無視できる。

実験終了後攪拌を停止し、直ちにコック 14 を閉じ、水相および連続相の容積が変化していないことを確認した。cyclohexane 系の実験では cyclohexane の沸点に反応温度が近いので、わずかの蒸発損失がみとめられた。この場合連続相ホールドアップとして反応開始時と終了時の平均値をとった。

### 3. 実験結果と考察

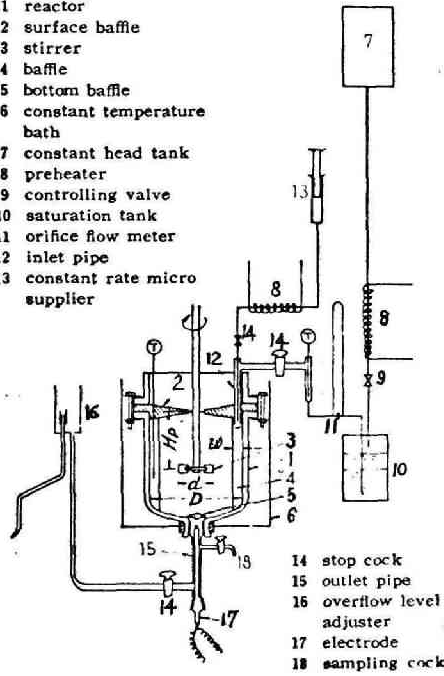
異相操作の実験を行なう前に、有機相中に分散水相を分散させずに、水側を均一相の状態で行った結果をオ 4.2 表およびオ 4.4 図の記号  $\times$  で示した。表中オ 7 欄は水相が微視的完全混合

オ 4.2 表

temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\theta$ (min)	H (c.c)	$\text{CaAsO}_2^-$ ( $\text{g mol/l}$ )	$\text{CaIO}_4^-$ ( $\text{g mol/l}$ )	$\text{CaAsO}_2^-(\text{exp})$ ( $\text{g mol/l}$ )	$\text{CaAsO}_2^-(\text{cal})$ ( $\text{g mol/l}$ )	
61.1	30.0	744	$5.46 \times 10^{-3}$	$5.00 \times 10^{-3}$	$1.477 \times 10^{-3}$	$1.482 \times 10^{-3}$	反応相のみ Octanal 共存
59.7	19.4	194	$9.94 \times 10^{-3}$	$10.01 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-3}$	

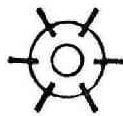
(a)

- 1 reactor
- 2 surface baffle
- 3 stirrer
- 4 baffle
- 5 bottom baffle
- 6 constant temperature bath
- 7 constant head tank
- 8 preheater
- 9 controlling valve
- 10 saturation tank
- 11 orifice flow meter
- 12 inlet pipe
- 13 constant rate micro supplier



- 14 stop cock
- 15 outlet pipe
- 16 overflow level adjuster
- 17 electrode
- 18 sampling cock

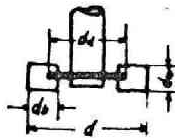
(b)



$$D = 92.4 \text{ (mm)}$$

$$w = 0.1 D$$

$$N_r = \frac{P}{10} D$$



Impeller I

Impeller II

$$d = \frac{1}{3} D$$

$$d = \frac{\sqrt{3}}{3} D$$

$$d = \frac{1}{12} D$$

$$d = \frac{\sqrt{3}}{12} D$$

$$d = \frac{1}{18} D$$

$$d = \frac{\sqrt{3}}{18} D$$

$$d = \frac{2}{3} D$$

$$d = \frac{2\sqrt{3}}{3} D$$

表4-3 反应装置

の状態にあると仮定して計算された  $\text{Na AsO}_2$  の濃度であり、実測値と良好な一致を示す。したがって、均相操作においては、水相の要素群は融合速度はさわめて速く、微視的完全混合の状態にある。

次に有機相を連続相として異相流系操作を行なった。

### 1) 水 - *cyclohexane* 系

攪拌翼 I および II を用いて *cyclohexane* を連続相として (4.7) 式の滴内酸化還元反応を流系操作したさいの定常反応率の実測値をオ 4.4 図の記号  $\square$  で示す。オ 4.4 図曲線 I は完全異相操作すなわち合一再分裂が全くおこらないと仮定して計算された曲線で、実測値はこの線上に沿うから、水、*cyclohexane* 系では、合一再分裂は非常に緩慢であるか、もしくは全く合一再分裂を行なわないと結論される。

### 2) 水 *octyl alcohol* 系

連続相に *octyl alcohol* を用いた場合の実験結果をオ 4.4 図およびオ 4.5 図に示す。オ 4.5 図中の  $x_c$  の値は、規定反応条件に対する定常反応率  $\bar{C}_0/C_i$  を実測し、この実測値を用いて (3.46) 式によって計算されたもので、攪拌所要動力にほぼ比例する項  $N^3 d^5$  に関して実線されている。

ホールドアップ、攪拌速度を一定に保ち、平均滞留時間  $\theta$  を変化させた場合の反応率 (オ 4.4 図中記号  $\circ, \Delta$ ) はオ 4.4 図の  $x_c$  = 一定の曲線上に沿う。攪拌速度 ホールドアップ一定の条件で、実測された  $x_c$  の値は平均滞留時間に無関係なある一定値をとることから前章 (3.46) 式によって合一再分裂の過程が十分説明できる。

### 3) 水 - *white oil* 系

*white oil* を連続相に用いた実験結果をオ 4.5 図に示す。この系は上記の水 - *octyl alcohol* よりもはるかに合一再分裂の速

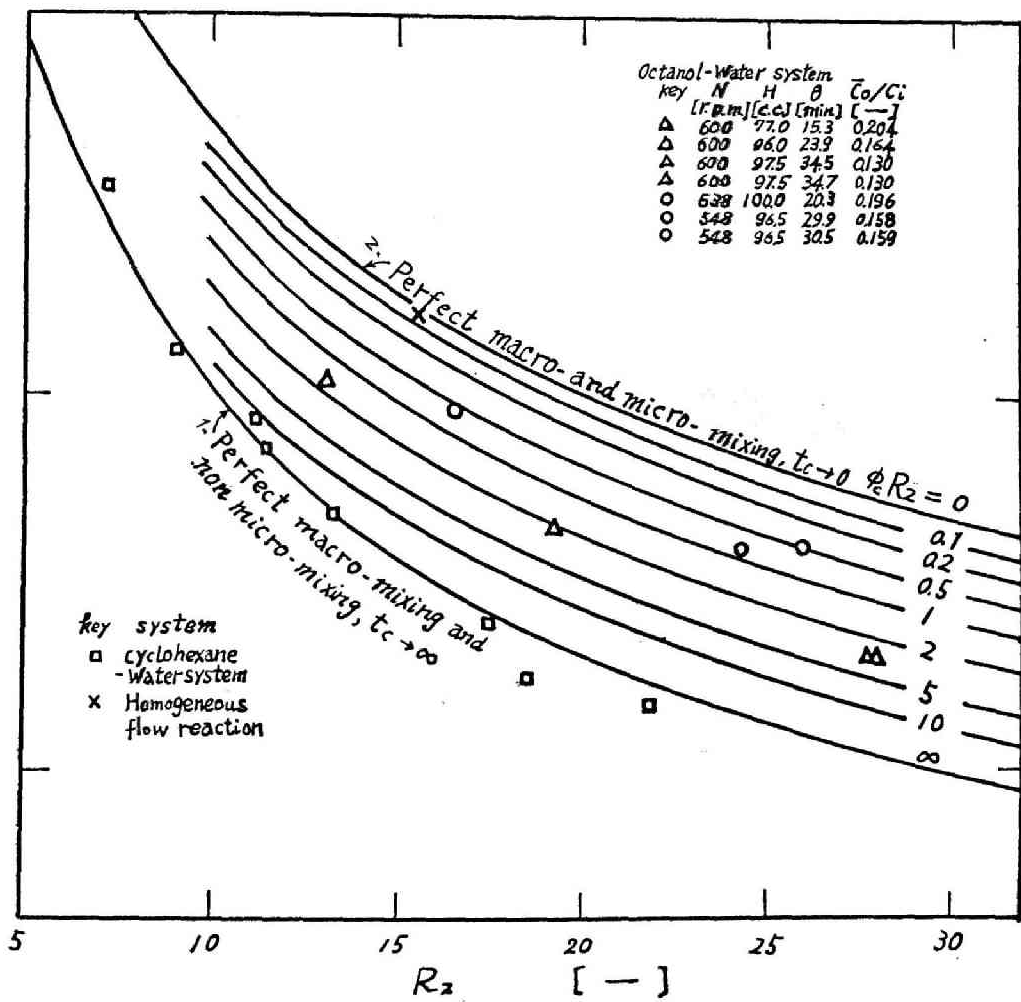


図 4.4 実験値と計算結果の比較

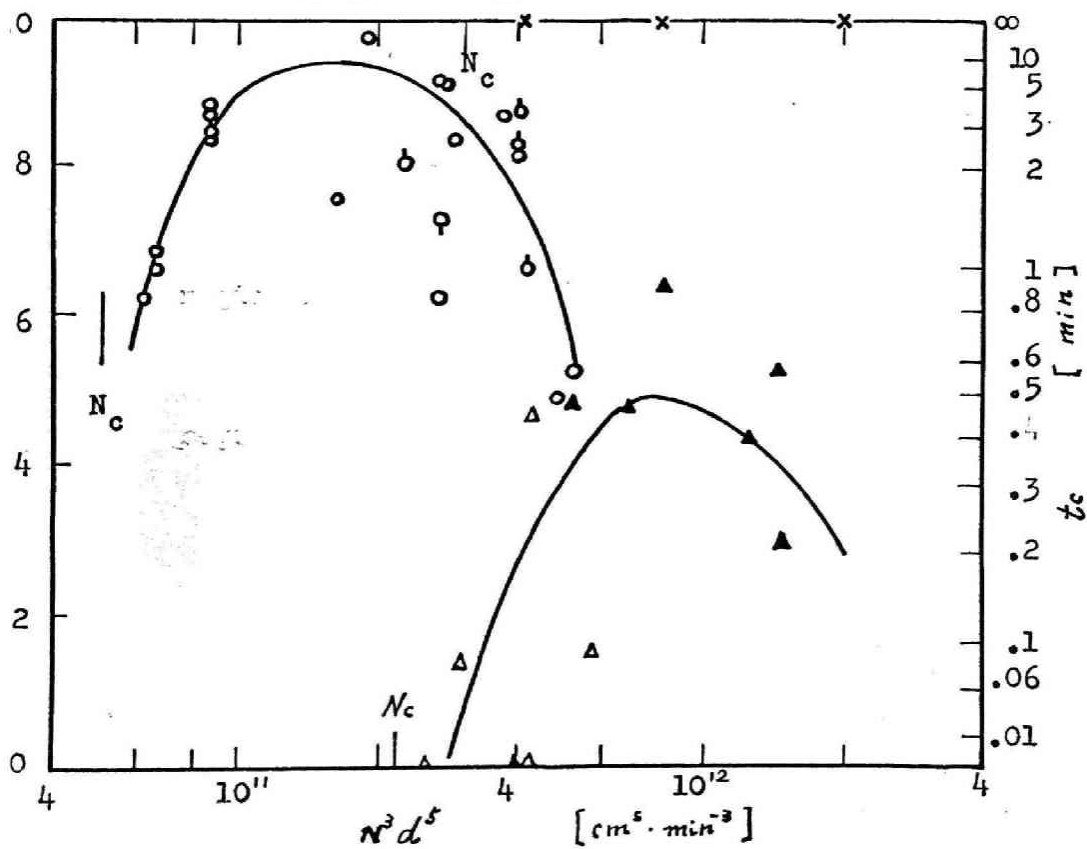
度が速い系である。

*Octyl alcohol* - 水系において明らかなように、分散浮遊限界  
攪拌速度  $N_c$  に近い攪拌所要動力では、合-は相当はげしい。

$N^3 d^5$  が増大するにつれ合-速度は急激に減少するが、 $N^3 d^5$  が  
ある値を越すと合-速度は再び増大する。*white oil* 水系に対  
しても同様な傾向が表われている。

高界面張力、低粘度の水 *cyclohexane* 系では合-速度はき  
わめて小さい。水-*cyclohexane* 系とほぼ同一の界面張力をも  
ち連続相粘度が大きい *white oil* - 水系では合-がきわめて  
はげしい。更に *cyclohexane* の粘度の約2倍の粘度をもち、低  
界面張力の *Octyl-alcohol* - 水系では合-がかなりの速さでお  
こる。したがって、連続相粘度の大きい程合-速度は大であるこ  
とは明らかであり、さらに界面張力の小さい程合-がおこりやす  
いものとおもわれる。

system	hold-up [c.c.]	impeller
cyclohexane	80~140	I
octylalcohol	ab. 100	I
"	ab. 200	I
"	77	I
white oil	ab. 100	I
"	ab. 100	II



※4.5図 合一頻度と攪拌所要動力の関係



## 第5章 均一相流系反応装置内の微視的混合

### § 5.1 緒 言

従来、均一相流系反応装置内の流体要素間の濃度均一化はきわめてすみやかに行なわれると考えられてきた。事実、筆者の研究におけるスチレンの重合ならびに  $\text{NaAsO}_2$  と  $\text{NaIO}_4$  の酸化還元反応においても、流体要素間の均一化は急速に行なわれ、流系反応装置設計の観点からは微視的完全混合の仮定の下で十分な精度が期待できる。

しかし、流体要素の均一化は究極では分子拡散の段階で行なわれると考えられるから、高粘度相中に行なわれる反応、たとえば重合反応、高分子間化学反応を流系操作する場合微視的混合は重要な因子となりうる。また、この均一化速度が緩慢な場合、回分操作による反応速度の測定においても真の化学反応速度を決定しているとはいえない<sup>8)</sup>。

本章では、前述のスチレンの溶液重合反応を高粘度範囲で操作し、流系反応器設計上微視的混合が重大な因子となりうるかを検討した。

### § 5.2 流系反応実験

#### 1. 実験装置と操作

使用した反応器は扁平底面の硬質ガラス製円筒槽で、その主要寸法をFig. 1(a)に示す。反応器蓋は水銀シール、凝縮器、温度測定器および窒素ガス送入口を有する。攪拌翼はステンレス製で4枚翼をもつパドルおよび1ピッチからなるリボンスパイラル

を使用した。その主要寸法をオ5.1図(b)に示す。パドル攪拌翼の取付け位置は反応器底から50mm 上方である。

反応系はスチレン、トルエン、 $\alpha,\alpha'$ -アジビスイソブチロニトリル (ABIN) を用いた。反応原料の精製は §2.2 に述べたものと同一である。反応系のフロシートはオ2.21 図と同一である。

スチレンおよび ABIN を溶解したトルエンの両液はオ5.1 図(a) のガラス充填層1を通過するさい十分混合され、毛管2を通って反応器入口から供給され、出口4から排出される。

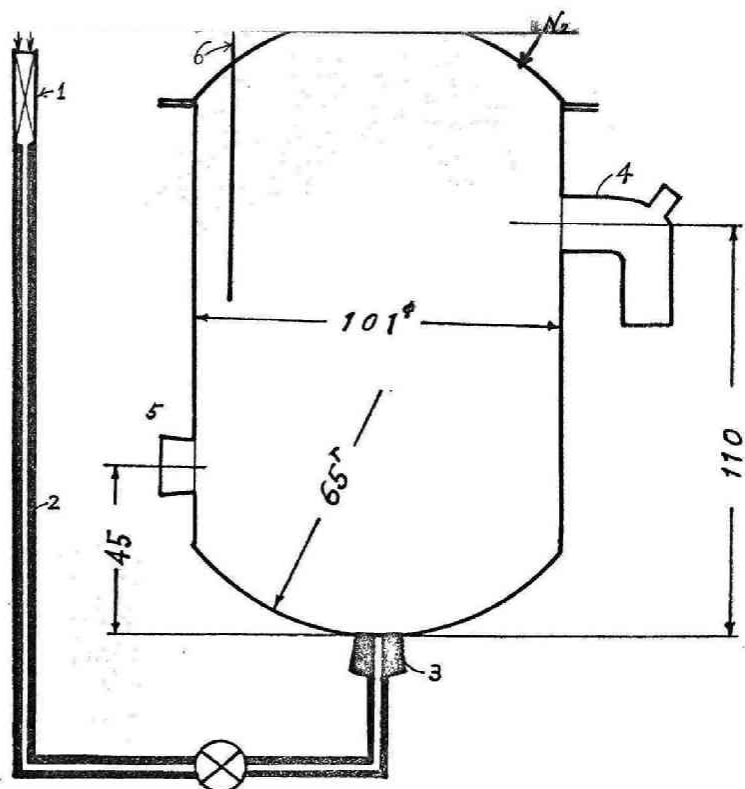
反応器内の反応液全重量は、反応器壁に刻まれた目盛から反応液容積をよみとり、反応液密度をピクノメーターによって測定して計算された。反応系の粘度が上昇してピクノメーターによる測定が不可能となった場合は 目盛検定を行なった注射器で反応液を吸い出し、その容積と重量から密度を測定した。また、密度測定用試料の採取終了後直ちに反応液供給口3を開放して反応液全量を反応器外へ取り出しその重量を測定した。

重合収率 平均重合度の測定は §2.2 と同一である。

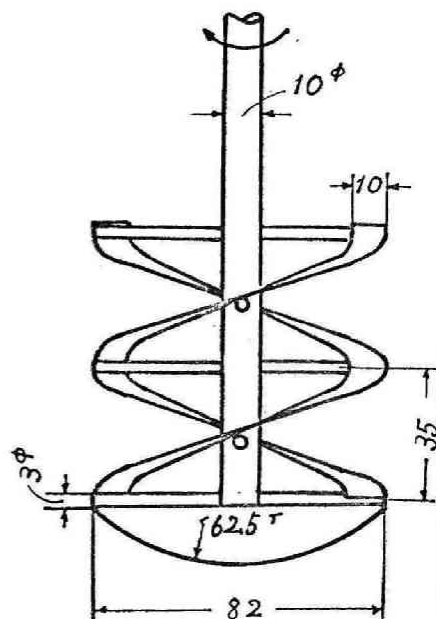
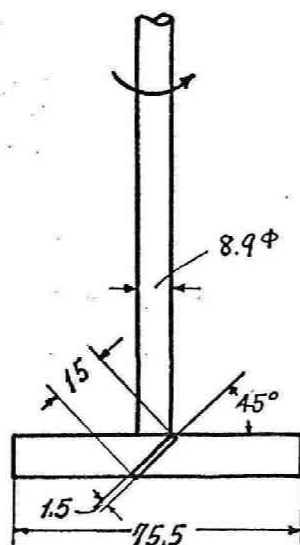
反応は  $80^{\circ}\text{C}$ 、窒素ガス環境下で行なった。反応温度の測定はパドル攪拌翼に対しては温度計を用いた。温度計は反応器側壁から5mm の個所に固定し、その位置における温度を  $80^{\circ}\text{C}$  に保った。反応途中 適時に温度計を攪拌軸方向へ移動させ温度を測定したが、いづれの実験条件に対しても設立位置からの温度差は  $2^{\circ}\text{C}$  以下であることを確認した。スパイラル攪拌翼に対しては、熱電対を壁面から5mm の位置に保持しパドル攪拌翼に対すると同様  $80^{\circ}\text{C}$  に保った。この攪拌翼に対しては、適時攪拌翼を止めて直ちに熱電対を攪拌軸方向に移動させ温度を測定したがパドル攪拌翼におけると同様設定温度からの温度差は  $2^{\circ}\text{C}$  以下であった。

攪拌回転数はパドル攪拌翼に対して 180~250 rpm, スパイラル攪拌翼に対しては 100~150 rpm である。スチレン、ABIN の反応流入直前3における濃度はそれぞれ  $C_{Hi} = 6.90$  (g mole/liter),  $C_{Ki} = 0.0342$  (g moles/liter) 一定に保った。

1. mixer (glass packing)
2. capiller
3. inlet of reactor
4. outlet of reactor
5. side inlet
6. thermostat or thermometer

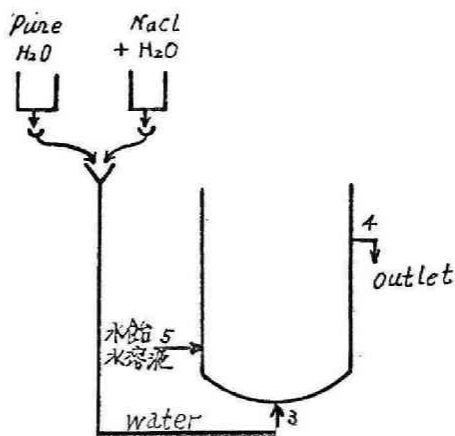


(b)



5.1 図 反応器

5.2 図 トレーサー応答  
実験装置



反応器の巨視的混合特性の測定には、反応液と同程度の水飴水溶液を用いた。測定にあたってオ 5.2 図に示す装置を使用した。重合反応実験の条件と同様の条件で実験を行なうため、水飴水溶液を定流量微量ポンプで一定速度で同図 5 から反応槽へ送入し、低粘度液である水をヘッドタンクより一定速度で反応液入口 3 から供給して、水飴水溶液と水の両相の混合時における粘度を重合実験における反応液と同程度の粘度 (33 poise) になるように試みた。トレーサーとしては、食塩を用いた。トレーサーは操作前に反応器内に溶解させ所定濃度にする。ついで水飴水溶液とトレーサーを含む水を容積比率 24 対 1 で反応槽中に送入し (流入トレーサー濃度と槽内の濃度は同一に保つ) 同時に操作を開始する。以後適当な時刻にトレーサーを含む水を純水に切換え、残余濃度曲線を測定して、これから巨視的混合特性を決定した。

## 2. 巨視的完全混合槽における重合収率と平均重合度

オ 2 章 2.2 でのベタスチレン、トルエン ABIN 系の重合の実験結果および反応速度式を用いて巨視的完全混合反応器における重合収率 平均重合度を計算する。

### i) 微視的混合が全くおこらない状態における重合収率および平均重合度

装置に流入した流体を等重量微小要素に分割し、この要素を取出す確率、換言すればこの要素の滞留時間分布を計算すると、

$$f(t) = e^{-t/\theta} / \theta \quad (5.1)$$

ここに、

$$\theta = \nabla P / m$$

であり、 $\nabla, P$  および  $m$  はそれぞれ装置内の反応液容積、反応液密度および反応液の質量供給速度である。

1 個の流体要素に着目すれば、要素内の物理量の変化は回分反

反応器内の反応液のそれと変りないから、微視的混合のない槽内においてえられる重合収率  $f_{MN}$  は次式で計算される。

$$f_{MN} = \int_0^{\infty} f_{MB} e^{-t/\theta} d(t/\theta) \quad (5.2)$$

ここに、 $f_{MB}$  は回分重合によってえられる単量体の重合収率を示し、オ2.11 図から求められる。

反応器内の不活性 P 量体濃度  $n_{PN}$  は全く同様の考え方から次式で与えられる。

$$n_{PN} = \int_0^{\infty} n_{PB} e^{-t/\theta} d(t/\theta) \quad (5.3)$$

回分重合における粘度平均重合度  $\bar{P}_{\mu B}$  および微視的混合が全くおこらない反応器によってえられた重合体の粘度平均重合度  $\bar{P}_{\mu N}$  はそれぞれ (5.4), (5.5) 式で与えられる。

$$\bar{P}_{\mu B}^{\alpha} = \sum P^{\alpha} n_{PB} / \sum P n_{PB} \quad (5.4)$$

$$\bar{P}_{\mu N}^{\alpha} = \sum P^{\alpha} n_{PN} / \sum P n_{PN} \quad (5.5)$$

(5.4), (5.5) 式と  $f_{MB}/f_{MN} = \sum P n_{PB} / \sum P n_{PN}$  から

$$\bar{P}_{\mu N}^{\alpha} = \int_0^{\infty} \bar{P}_{\mu B}^{\alpha} f_{MB} e^{-\phi} d\phi / f_{MN} \quad (5.6)$$

$$\phi = t/\theta$$

ii) 微視的混合がきわめてはげしい場合の重合収率および平均重合度

この場合は反応器内のいかなる位置における濃度も均一であるから、反応器の周りの物質収支をとることにより重合収率  $f_{MP}$  は (2.79) 式と同様次式で計算される。

$$1 - f_{MP} = \frac{1}{1 + (k_p^2 \psi / k_t)^{1/2} (2 k_d)^{1/2} C_{KP}^{1/2} \theta} \quad (5.7)$$

いま、初期反応速度は (2.51) 式から、

$$(df_{MB}/dt)_{t \rightarrow 0} = (k_p^2 \psi / k_t)_i^{1/2} (2kd)^{1/2} C_{K_i}^{1/2}$$

で与えられるから、この式と (5.7) 式から

$$1 - f_{MP} = \frac{1}{1 + (\gamma\delta)^{1/2} (df_{MB}/dt)_{t \rightarrow 0} (1 - f_{KP})^{1/2} \theta} \quad (5.8)$$

ここに、 $f_{KP}$  は微視的完全混合状態において開始剤の転化率を示す。

$(df_{MB}/dt)_{t \rightarrow 0}$  はオ 2.11 図曲線 9 を曲上微分もしくはオ 2.12 図の勾配から計算される。 $(\gamma\delta)^{1/2}$  は単量体、開始剤の初期濃度には無関係に見掛上反応液中の重合体重量分率によって一義的に規定される値であるから 流系操作を行なった場合においても、オ 2.14, 15 図は使用することはできる。したがって  $(\gamma\delta)^{1/2} (df_{MB}/dt)_{t \rightarrow 0}$  は既知の値となり、(5.8) 式によって  $f_{MP}$  を計算できる。粘度平均重合度は (2.85) 式がそのまま適用できる。

$$\bar{P}_n / (\bar{P}_n)_{t \rightarrow 0} = (\gamma\delta)^{1/2} (1 - f_{MP}) / \epsilon (1 - f_{KP})^{1/2} \quad (5.9)$$

オ 5.3 図曲線 a は本実験と同一の条件で操作された回分重合の実験結果をオ 2.11 図曲線 9 オ 2.18 図曲線 1 から転載したものである。同図曲線 b は曲線 a から (5.2), (5.6) 式を適用して計算された微視的混合の全くおこらない状態での重合収率、平均重合度の計算線である。また 同図曲線 c はオ 2.14, 15 図の  $(\gamma\delta)^{1/2}$  オ 2.19 図の  $\epsilon$  を (5.8), (5.9) 式に代入して計算された微視的混合のきわめてはげしい場合の重合収率 平均重合度を示す曲線である。

一般に反応次数が 1 より小である反応に対しては 微視的混合は反応収率を増大する方向に働かし、1 次以上の反応に対しては微視的混合が存在しない状態が最も反応収率は大である。

本実験の反応率は見掛上単量体濃度に対し、1 次、開始剤濃度に対して  $1/2$  次の反応であり、反応収率が低く自動促進効果が無視できる範囲では微視的混合がはげしい程反応率の低下をきたす

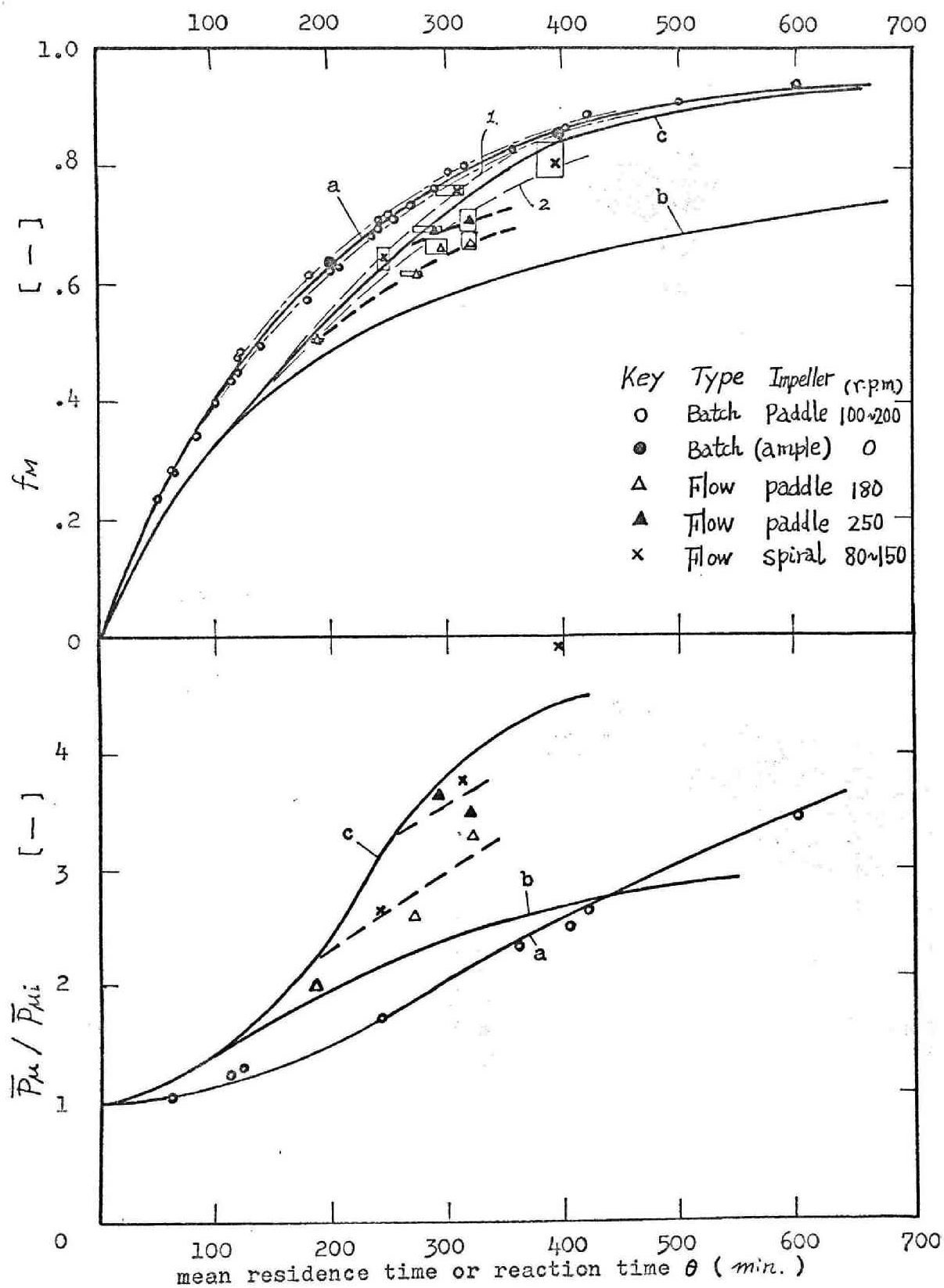
ことが予想される。しかし 反応率の増大とともに自動促進効果が無視できなくなり単量体の総括反応速度定数は増大し、反応進行とともに減少する単量体濃度、開始剤濃度の  $1/2$  乗と総括反応速度定数の積、すなわち反応速度は単量体濃度に関して反応次数が1次以下の反応過程の反応速度と同一視することができる。このような理由で、オ5.3図の流系反応操作される場合の反応収率が微視的混合のはげしい程増大する。

### 3. 実験結果と考察

槽内の反応液の流動状態を推定するため、食塩をトレーサとする水飴水溶液による過渡応答実験を行なった。反応液と同程度の粘度（水飴水溶液と水との混合時の粘度が 33 poise）となるように反応器入口5から水飴水溶液を反応器入口3から水を槽内に供給した。オ5.4図は実測された残余濃度曲線を示す。実測値の矢継線はスパイラル、パドル両攪拌翼を用いた場合、傾斜-1の曲線となり、スタグナントゾーン、デッドスペース、デマネリング、ショートパス等の反応収率を低下させる流動機構が全くみられない巨視的完全混合状態にある。本実験の反応条件では、生成重合体の重合度が低く、少なくとも反応率70%までは、B型粘度計によって反応液がニュートン流体に近いことが確認された。したがって重合反応時においても、反応器は巨視的完全混合の状態で作られるものと推定される。

パドル、スパイラル攪拌翼を用いて流系反応実験を行なった結果をオ5.1表に示す。またパドル攪拌翼約 180 rpm の結果を記号  $\Delta$ 、250 rpm の結果を記号  $\blacktriangle$ 、スパイラル攪拌翼の結果を記号  $\times$  で表わしオ5.3図に矢継した。

スパイラル攪拌翼による実測  $\times$  は微視混合のきわめてはげしい場合の理論線Cにほぼ沿って変化している。しかし、パドル攪拌翼を用いた実験結果は、滞留時間の小さい範囲ではほぼ微視的混合のはげしい状態の計算線Cに沿うが、滞留時間の増大とともに





に実測値は計算線Cから低下し、低攪拌速度程この傾向ははげしい。またこれらの臭はすべて微視的混合の全くおこらない状態の計算線より大きい値を示す。

さて、重合反応では他の反応にみられぬ特異性をもつ。すなわち重合反応は微量の不純物によって重合速度、特に、平均重合度は大きく影響を受け反応の再現性が他の反応にくらべおとる事実ならびに、反応進行による急激な粘度上昇等があげられよう。これらの因子等が測定された実験値にどれだけの誤差を与えるかが問題となる。

#### 1) 回分反応による反応速度決定上の誤差

回分反応時の重合収率の実測値(オ5.3図の記号○)は攪拌速度約 150 rpm に保って行なわれた際の値である。同図記号●は内径約3φ、肉厚約0.2 mm のアンプルに反応液を封入し80°Cの恒温槽中で重合を行なったさいの実測値であり、実測臭●と○の間には何ら有意差は存在しない。このことから、スチレン、トルエン、ABIN 系の重合の反応速度は本実験の条件下で、少なくとも反応率90%までは、攪拌強度には無関係である。また回分反応の反応初期においては、反応液の粘度は低く、反応初期に反応原料を十分攪拌することによって反応液は反応終了までに均質な状態になろう。したがって、このようにして求められた回分重合の反応速度は純粋の化学反応速度に等しい。

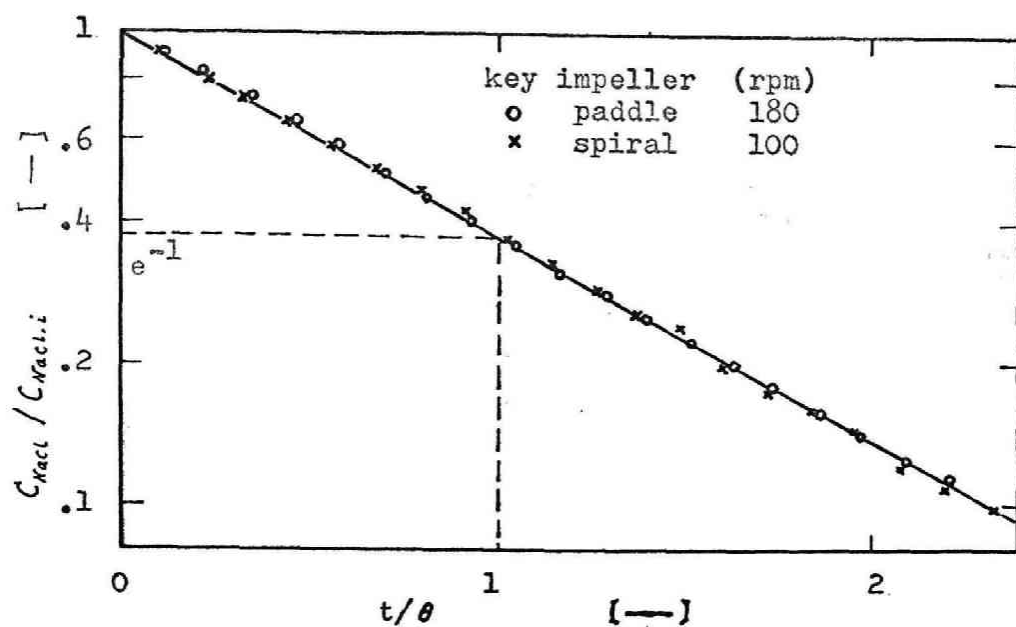
回分反応によってえられた重合収率を反応時間に対して実測したオ5.3図をみればわかるように重合収率測定上の誤差がみられる。この曲線の最大収率を結ぶ曲線および最小収率を結ぶ曲線が誤差の最大値を与える曲線と考えられる。これらの2曲線を図上微分して得られた $(df_H/dt)_{x \rightarrow 0} \cdot (88)^{1/2}$ の値を(5.8)式に代入して計算された曲線がオ5.3図の破線1, 2 である。パドル攪拌翼の180 rpm の実測臭はこのような誤差の範囲外に位置し、同実験の実験値の曲線Cからの低下の結果を説明することはできない。

オ 5 1 表 実験条件および実験結果

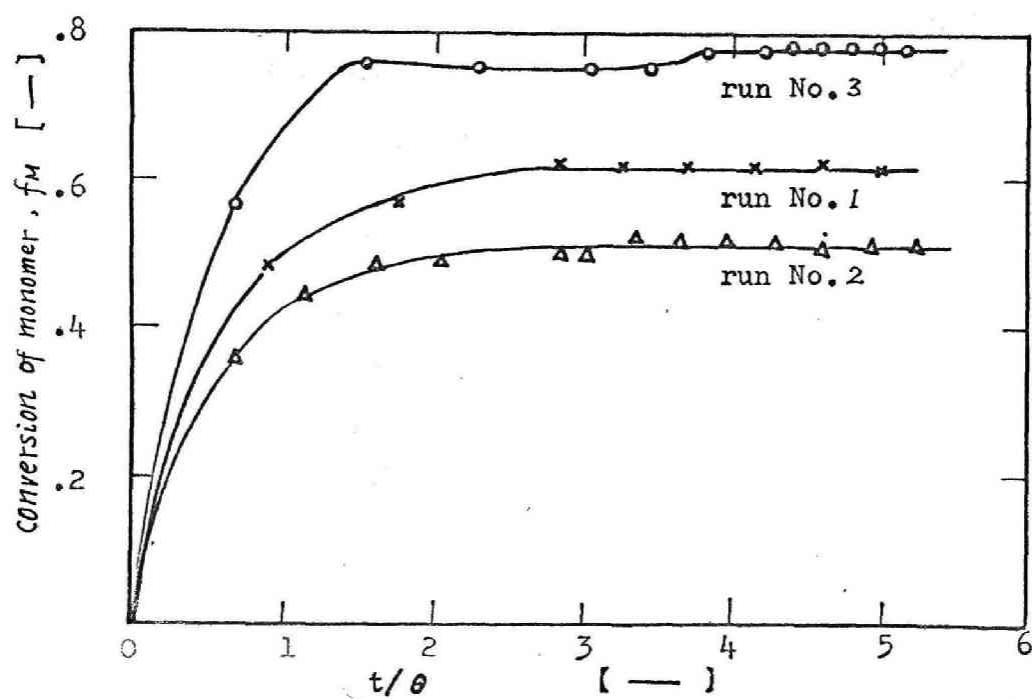
Run No.	key	temp. [°C]	impeller type.	speed [rpm]	$\theta$ [min]	Viscosity of reaction mixture [poise]	$f_M$ [-]	$\bar{P}_u/\bar{P}_{u_i}$ [-]
1	$\Delta$	80	paddle	180	261~275	16	$0.611 \pm 0.003$	2.54
2	$\Delta$	80	"	172	185~190	—	$0.509 \pm 0.001$	1.95
3	x	80	spiral	150	283~313	—	$0.777 \pm 0.005$	3.75
4	$\Delta$	80	paddle	180	280~300	—	$0.665 \pm 0.015$	3.70
5	$\blacktriangle$	80	"	250	270~290	—	$0.695 \pm 0.002$	3.55
6	$\Delta$	80	"	173	320~322	—	$0.674 \pm 0.008$	3.35
7	$\blacktriangle$	80	"	250	320~324	35	$0.710 \pm 0.02$	3.46
8	x	80	spiral	100	242~250	12	$0.645 \pm 0.02$	2.54
9	x	80	"	84	375~400	—	$0.818 \pm 0.032$	4.95

## ii) 流系実験における実測誤差

流系反応操作を行ない、えられた重合収率と反応時間の関係をオ 5.5 図に示す。重合収率がほぼ定常値に達したのちの重合収率の時間的变化は同図にみられるように比較的小さく、実測値の最大値と最小値の間に定常値が存在するものと考えられる。この誤差範囲をオ 5.1 表オ 8 欄およびオ 5.3 図に示した。次に平均滞留時間の測定誤差は主として測定の誤差にあると考えられる。重合が進行すると室温において飽和状態にある窒素ガスが 80°C の条件で放散され、同時に ABIN の分解による窒素ガス発生のため反応液中にはこまかい窒素気泡が懸濁する。したがって反応液容積を反応器に付した目盛で読みとった場合その状態における反応液密度が測定されねばならないが、反応液の密度を測定するまでにわずかの時間を要するためこの気泡がわずかに放散される可能性がある。この誤差は平均滞留時間を見掛上増大させる傾向がある。しかし、反応液粘度が大となればこの脱気はほとんど無視される。



※5.4図 過渡応答実験結果



※5.5図 反応時間と重合収率

本実験では密度測定による平均滞留時間の算出と同時に、全反応液を反応器外へ取出してその総重量を測定し、これを流入質量速度で除して平均滞留時間を求めた。この方法によれば、反応液が反応器に付着する量がかかなり多量であり、この平均滞留時間は見掛け上の平均滞留時間より相当小さい値をとることになる。後者の測定は平均滞留時間の最低値をおさえるためであり、真の平均滞留時間は前者のそれに近い値を示すはずである。両方法による平均滞留時間の誤差範囲の最大値をオ51表およびオ5.3図に示した。

以上の実測値測定上の誤差は微視的完全混合として計算された値よりも実測値が低い値を示すことの理由を与えるものではない。

さて、パドル攪拌翼による実測値がいかなる理由でオ5.3図曲線Cより低下するか考えよう。

実験 No. 6 の反応槽中の反応液は、視察上時間的に数分もしくは十数分の周期でオ56図に示すような挙動を示す。図中矢印は反応液の流動方向を示し、細線は反応液の渦模様を示す。また太線は下端から流入した反応原液の流入時の挙動を示したもので、流入原液は攪拌翼に至るまでは明確に反応器内の液と隔絶分離した挙動を示す。一たん攪拌翼を通過すると周囲の反応液中に細いストリーク状に分散され、攪拌槽内の反応液の流動にのり、槽内の循環は視察上きわめて良好である。これは反応器内の反応液全部が視察上こまかいストリークによって形成されており、時間の経過と共に減衰しない。なお、スパイラル攪拌翼に対しては、反応液中に気泡の混入もあって、このような流動状態を視察することはできなかった。

以上の考察から、パドル攪拌翼に対する重合収率 平均重合度の低下は、スパイラル攪拌翼での収率が微視的完全混合の計算値に一致することからも考えて、反応速度に關係する因子によるためではなく、槽内の反応液は完全混合槽とみなせる流動を行なっていること、視察上反応液は無数のストリークから成り立っている

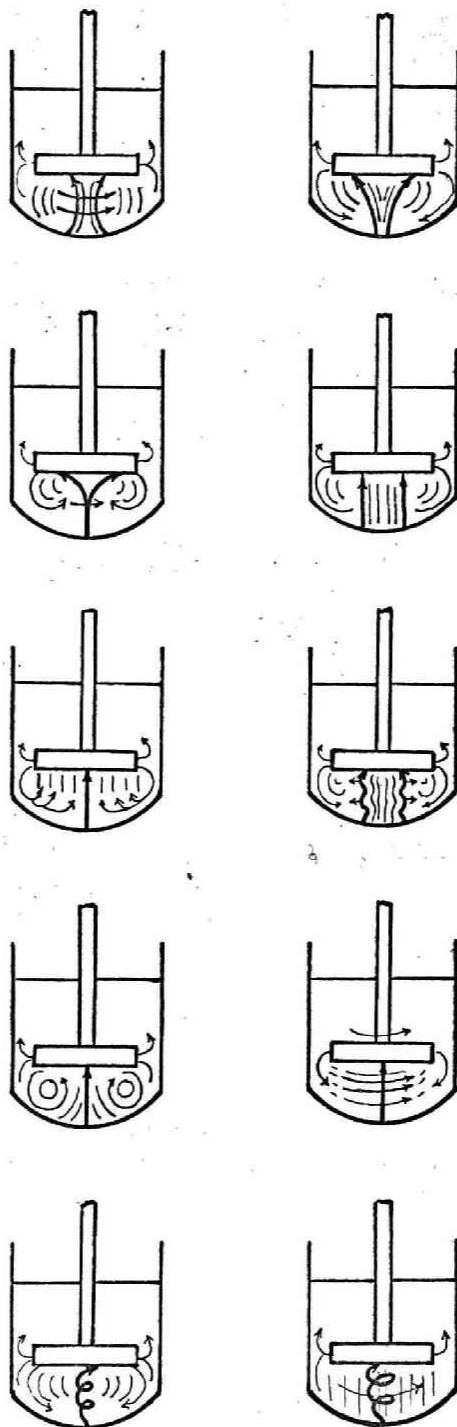


图5-6 反应器内反应液的  
 流动状态

ことから考えて、ストリーク内の物質交換速度、いいかえれば、微視的混合が反応収率や平均重合度等に影響を及ぼしているものと結論されよう。また、スパイラル攪拌翼のごとき循環性能の良好で、高剪断力を与える個所が高範囲に分布した攪拌翼においてはストリーク間の均一化速度が大きく実測値は微視的完全混合の計算線に沿ったものと考えられる。

## 結 言

筆者は、流系装置内の流体混合を滞留時間分布に基づく巨視的混合装置内の流体要素間の物質交換にもとづく微視的混合の二つの異なった機構に分類し、微視的混合を含めた反応装置の設計方程式を導びき、再分裂モデルを導入して、巨視的完全混合槽における微視的混合の影響を明らかにした。反応収率は合一の確率分布の形にはあまり影響をうけず、合一の頻度に主として影響を与える。

微視的混合の概念を液々反応系に適用して、液滴内反応を利用し、液々反応系の分散液滴の合一頻度を測定した。これより、粘度・攪拌条件が合一に重大な影響を及ぼすことを明らかにした。

従来 均一相反応に対しては、微視的混合がきわめてはげしいと考えられてきたが、高粘度液中の反応では微視的混合が装置設計上重要な因子となることをスチレンの重合を用いて実証した。

均一相の微視的混合は乱れの拡散現象の微細構造に対して重要な指針を与えるものとして、更に従来の化学者の手によって求められてきた反応速度がはたして真の化学反応速度であるか否かについても重要な指針を与えるものであり、今後の更に詳しい研究が期待される。

## 第2篇で使用した記号

$C$	モル濃度	( $\text{g moles/cm}^3$ )
$C_K$	開始剤濃度	(     "     )
$C_M$	単量体濃度	(     "     )
$C_{m_i}$	$m$ 回目の合一再分裂直後の濃度	(     "     )
$C_m$	$m$ 回目の合一寸前の濃度	(     "     )
$\bar{C}_m$	$m$ 回目の合一時に注目要素に合一する 滴の中の反応物質濃度	(     "     )
$C(t)$	時間 $t$ 経過した要素内の濃度	(     "     )
$C_m(\tau)$	$m$ 回目の合一再分裂後で時間経過したと きの濃度	(     "     )
$d$	攪拌翼径	( $\text{cm}$ )
$E$	軸方向混合拡散係数	( $\text{cm/sec}$ )
$F$	容積流速	( $\text{cc/sec}$ )
$f_M$	単量体反応率	(    —    )
$f_K$	開始剤反応率	(    —    )
$f(t)$	滞留時間分布	( $1/\text{sec}$ )
$H$	ホールドアップ容積	( $\text{cc}$ )
$k_n$	$n$ 次反応速度定数	( $\text{g moles}^{-n+1}/\text{cm}^{3(1-n)}\text{sec}$ )
$l$	オリ槽	(    —    )
$m$	質量流速	( $\text{g/sec}$ )
$N$	攪拌翼回転速度	( $\text{rpm}$ )
$n$	槽数	(    —    )
$n_p$	単位質量当りの $P$ 量体の質量	( $\text{g/cm}^3$ )
$p(c)$	濃度 $C$ をもつ要素の頻度分布関数	( $\text{cm}^3/\text{g mole}$ )
$P$	重合度	(    —    )
$\bar{P}_u$	粘度基準平均重合度	(    —    )

$R_M = k' \theta, k_2 \theta C_i \phi_c$	( — )
$R_n$ ; リアクションモジユラス	( — )
$r_a$ ; 見掛け反応速度	{ gmoles/cm <sup>3</sup> sec }
$t$ ; 時間	{ sec }
$t_c$ ; 合一間隔	{ sec }
$\gamma = \rho/\rho_i$ , 初期密度 $\rho_i$ に対する密度 $\rho$ の比	( — )
$\delta = (k_p^2 \psi / k_t) / (k_p^2 \psi / k_t)_i$	( — )
$\epsilon = \psi / \psi_i$ ; 開始効率比	( — )
$\theta$ ; 平均滞留時間	{ sec }
$\tau$ ; 分裂直後からはかった時間	{ sec }
$\phi = t / \theta$	( — )
$\phi_c = t_c / \theta$	( — )
$\xi = c / c_i$	( — )

#### 下 添

$i$ ; 初期状態または反応器流入液状態
$o$ ; 排出液状態
$\beta$ ; 回 分
$N$ ; 微視的混合が存在しない状態
$P$ ; 微視的混合がきわめてはげしい状態



## 第2篇において引用した文献

- 1) Curl, R.L. ; A.I. Ch. E. Journal, 9, 175 (1963)
- 2) Curl, R.L, et. al. ; A.I. Ch. E. Journal, 9, 196 (1963)
- 3) Danckwert, P. V. ; Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958)
- 4) Madden A.J. ; A.I. Ch. E. Journal, 3, 233 (1962)
- 5) Miyauchi, T. ; 学位論文 (1956)
- 6) Nishimura M, et, al ; 化学工学協会第24年会 p.163  
(1959)
- 7) Rietema, K ; Chem. Eng. Sci., 8, 103 (1958)
- 8) Zwietering Th.N.; Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959)
- 9) Rietema, K. ; Chem. Eng. Sci., 14, 3 (1961)

第2篇の内容は下記に発表した。

"Micro-Mixing in Continuous Flow Reactor",

京都大学工学部紀要 24, 431 (1962)

"連続溶液重合反応における微視的混合の影響について",

化学工学協会第29年会講演要旨集 p.297 (1964)

## 結 び

本論文は着者が京都大学工学研究科修士および博士課程に在学中に行なった研究をまとめたものである。

恩師永田進治先生、江口弥先生からは終始懇切なる御指導を賜わりここに深甚なる謝意を表する。また、化学工学教室の諸先生方からも種々御助言を賜わり重ねて謝意を表する。

流系化学装置内の流体混合に対しての *Danckwerts* の画期的研究が発表されて以来10数年の年月が経ち、この方面の研究は着るしく進歩した。しかし、均一相の微視的混合に関してはこの問題が反応そのものや混合度の根本的な指針を与えるものとして、非常に興味深いものがある。

重合反応の実験は長きにわたっては6日間連続昼夜を通して行なう必要があり、原料精製その他はん雑な操作を伴った。この間終始御協力をおしめなかった大分工商竹内安夫氏、北興化学長原礼次郎氏、当時大学院学生であつた山田卓氏、田中克二氏、ならびに液々の合一再分裂の現象の実験に御協力いただいた有馬喜久男氏に厚く御礼申し上げる。

最後に、本研究に用いたスチロール、トルオールはそれぞれ三菱油化、富士製鉄株式会社から寄贈をうけた。ここに末筆ながら謝意を表する。



